UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE
ET DES SCIENCES D'AIX-MARSEILLE

N° d'ordre :
A. O. 9344

THESE

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE SAINT-JERÔME

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain BLANC

Licencié ès-Sciences
Ingénieur E. S. C. M.
Docteur de Spécialité en Chimie

ETUDE DE L'AUTOXYDATION DU CYCLOHEXENE CATALYSEE PAR $RhCl(PPh_3)_3$ — MECANISMES — APPLICATIONS

Soutenue le 8 Décembre 1973 devant la Commission d'Examen :

M. M. J. METZGER — Président

A. GUILLEMONAT
E. VINCENT
H. ARZOUMANIAN
L. SAJUS
J. GUERCHAIS
R. POILBLANC
— Examinateurs

- 1 9 7 3 -

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41545827_0012

UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE
ET DES SCIENCES D'AIX-MARSEILLE

THESE

présentée à

LA FACULTE DES SCIENCES ET TECHNIQUES
DE SAINT-JERÔME

pour obtenir

LE GRADE DE DOCTEUR ES-SCIENCES PHYSIQUES

par

Alain BLANC

Licencié ès-Sciences
Ingénieur E. S. C. M.
Docteur de Spécialité en Chimie

ETUDE DE L'AUTOXYDATION DU CYCLOHEXENE CATALYSEE PAR $RhCl(PPh_3)_3$ — MECANISMES — APPLICATIONS

Soutenue le 8 Décembre 1973 devant la Commission d'Examen :

M. M. J. METZGER — Président

A. GUILLEMONAT
E. VINCENT
H. ARZOUMANIAN
L. SAJUS
J. GUERCHAIS
R. POILBLANC
— Examinateurs

- 1973 -

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

UNIVERSITE DE DROIT, D'ECONOMIE
ET DES SCIENCES

Président : C. DEBBASCH

Vice-Présidents : M. DUSSARDIER
J. METZGER

FACULTE DES SCIENCES ET DES TECHNIQUES

PROFESSEURS

MM.	P. ROUARD	Physique Générale
	A. GUILLEMONAT	Chimie Industrielle
	J. METZGER	Chimie
	P. BOUSQUET	Physique
	P. PESTEIL	Physique
	M. DUSSARDIER	Physiologie Animale
	P. QUEZEL	Botanique
	F. TEISSIER	Géologie Générale
	M. BERTRAND	Chimie
	J. TROMPETTE	Physique
	R. COULON	Physique
	R. KERN	Minéralogie
	L. SIDERIADES	Physique
	J.M. SURZUR	Chimie Organique
	H. CHANTREL	Physique de l'espace
	J. SOUGY	Géologie
	J. CHOUTEAU	Physiologie Animale
	R. PHILIP	Physique
	L. CAPELLA	Minéralogie
	P. BILLARD	Mathématiques
	J.C. TRAYNARD	Chimie Industrielle
	A. PONS	Botanique
	J.P. DAVID	Physique
	J.C. MAIRE	Chimie
	R. PETIT	Physique
	G. RASIGNI	Physique
	B. WAEGELL	Chimie

PROFESSEURS SANS CHAIRE

MM.	R. AMAR	Zoologie
	L. DEVEZE	Biologie Marine
Mlle	S. GUEIRARD	Pétrographie
MM.	J. CABANE	Chimie
	R. GARRON	Physique Expérimentale
	M. GILLET	Physique
	C. ROMAN	Physiologie Animale
	S. MARTINUZZI	Physique
	J. GIUDICELLI	Biologie Animale
	P. NEVILLE	Biologie Végétale
	G. PEIFFER	Chimie I.U.T.
	J.L. CHEVALIER	Chimie I.U.T.
	R. BEDOS	Physique I.U.T.
	J. VALLIER	Physique I.U.T.

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	H. PATIN	Chimie
	L. VICENTE	Biologie Animale
	G. NOAT	Physiologie végétale
	F. BIQUARD	Physique I.U.T.

---oOo---

A MA FEMME.

Comme la technique, la science est à présent, un " sport d'équipe ". Elle exige des hommes qu'ils acceptent d'œuvrer ensemble et ne livre pleinement ses secrets qu'à cette condition.

Louis ARMAND (Simples Propos).

AVANT - PROPOS

Ce travail a été réalisé à l'Institut de Pétroléochimie et de Synthèse Organique Industrielle, sous la direction de Monsieur le Professeur J. METZGER, Directeur de l'Institut ainsi que de Monsieur le Professeur E. VINCENT.

Je les remercie pour la confiance qu'ils m'ont accordée et l'intérêt qu'ils ont manifesté pour ce travail.

Je remercie le Professeur A. GUILLEMONAT, Directeur de l'Ecole Supérieure de Chimie de Marseille, d'avoir bien voulu participer au jury de cette thèse. L'ancien élève de l'E.S.C.M., que je suis, est très honoré de sa présence.

Je remercie Monsieur le Professeur R. POILBLANC de l'Université de Toulouse, pour l'accueil qu'il m'a fait dans son laboratoire afin de m'initier à la chimie des complexes métalliques au début de ce travail.

Je remercie Monsieur le Professeur L. SAJUS, de l'Institut Français du Pétrole, Monsieur le Professeur J. GUERCHAIS, de l'Université de Bretagne Occidentale, pour l'honneur qu'ils me font de juger cette thèse.

Je remercie Monsieur H. ARZOUMANIAN, Chargé de Recherche au C.N.R.S., pour le soutien et l'aide qu'il m'a apportés tout au long de cette étude.

Que tous les Chercheurs et Personnel du laboratoire trouvent ici l'expression de ma reconnaissance pour l'ambiance qu'ils ont su créer et l'aide qu'ils ont pu m'apporter.

Je remercie enfin, Madame Mitschi pour la réalisation matérielle de cet ouvrage.

SOMMAIRE

Pages

1 - INTRODUCTION 3

2 - ETUDE CINETIQUE ET MECANISME DE L'AUTOXYDATION DU CYCLOHEXENE CATALYSEE PAR Rh Cl $(P Ph_3)_3$ 9

2.1 Autoxydation du cyclohexène catalysée par Rh Cl $(PPh_3)_3$ 10

2.1.1. Etude préliminaire de la réaction 10

2.1.1.1. Rôle du catalyseur dans l'autoxydation du cyclohexène ... 10

2.1.1.2. Influence de l'hydroquinone sur l'autoxydation catalytique 12

2.1.1.3. Description d'une réaction 12

2.1.1.4. Effet de la température - Energie d'activation globale ... 17

2.1.2. Etude cinétique de l'autoxydation du cyclohexène catalysée par Rh Cl $(P Ph_3)_3$ 23

2.1.2.1. Ordre partiel de la réaction par rapport au complexe Rh Cl $(P Ph_3)_3$ 24

2.1.2.1.1. Dans le cyclohexène 26

2.1.2.1.2. Dans une solution benzénique de cyclohexène 29

2.1.2.2. Ordre partiel de la réaction par rapport au cyclohexène. 31

2.1.2.3. Ordre partiel de la réaction par rapport à l'hydroperoxyde de cyclohexényle 35

2.1.2.3.1. En cours de réaction 35

2.1.2.3.2. En début de réaction 35

2.1.3. Discussion sur l'autoxydation du cyclohexène catalysée par Rh Cl $(P Ph_3)_3$ 39

2.1.3.1. Détermination de la constante de vitesse globale 39

2.1.3.2. Proposition de mécanisme 40

2.2 Décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle catalysée par Rh Cl $(P Ph_3)_3$ 44

2.2.1. Produits de la décomposition 44

2.2.2. Cinétique de la décomposition 48

2.2.3. Aspects radicalaires de la décomposition catalytique de l'hydroperoxyde 50

2.2.4. Nature des radicaux provenant de la décomposition catalytique de l'hydroperoxyde de cyclohexényle 54

2.2.4.1. Radical cyclohexène-2 peroxyle-1 54

2.2.4.2. Radical cyclohexène-2 oxyle-1 55

2.2.4.3. Autres radicaux 56

2.2.5. Nature de l'évolution du catalyseur en cours de réaction ... 57

2.3 Etablissement d'un modèle cinétique pour la réaction catalytique 60
2.3.1. Expression mathématique du modèle cinétique 60
2.3.2. Modèle cinétique de la décomposition catalytique de l'hydroperoxyde 62
2.3.3. Application du modèle catalytique à l'autoxydation du cyclohexène 64
2.3.4. Conclusion 68

2.4 Discussion 69

3 - APPLICATION : AUTOXYDATION EPOXYDANTE DU CYCLOHEXENE EN MILIEU HOMOGENE PAR UN SYSTEME BICATALYTIQUE Rh-Mo... 86

3.1 Introduction 87

3.2 Etude préliminaire 88

3.3. Etude de la réaction d'autoxydation du cyclohexène bicatalysée par $RhCl(PPh_3)_3$ et MoO_5, HMPT, H_2O 90
3.3.1. Conditions expérimentales et domaine d'étude 91
3.3.2. Analyse de l'influence des paramètres 93
3.3.2.1. Avancement de la réaction 93
3.3.2.2. Sélectivité des produits de la réaction 95
3.3.2.3. Conséquences 96

3.4. Discussion 99

4 - CONCLUSION 102

5 - PARTIE EXPERIMENTALE 105

5.1. Appareils 106

5.2. Réactifs 106

5.3. Produits synthétisés 107
5.3.1. Tris (triphénylphosphine) chloro-rhodium 107
5.3.2. Oxodiperoxo aquohexaméthyl phosphoramido molybdène VI 108
5.3.3. Cyclohexène 108
5.3.4. Cyclohexene-2 hydroperoxy-1 (hydroperoxyde de cyclohexényle) 108

5.4. Méthodes d'analyses 109
5.4.1. Analyses chromatographiques en phase gazeuse 109
5.4.1.1. Des produits d'oxydation du cyclohexène 109
5.4.1.2. De l'eau 109
5.4.1.3. De l'oxygène 109

Pages

5. 4. 2. Analyses iodométriques 110
5. 4. 2. 1. De l'hydroperoxyde de cyclohexényle 110
5. 4. 2. 2. De peroxydes de dialcoyle 110
5. 4. 3. Analyses spectrophotométriques 110
5. 4. 3. 1. De la N-phényl- α -naphthylamine 110
5. 4. 3. 2. De la N-phényl- β -naphthylamine 111

5. 5 Identification des produits de la réaction 111

5. 6 Analyse quantitative des produits d'oxydation du cyclohexène 111
5. 6. 1. Limite de l'analyse quantitative 112

5. 7 Appareillages et manipulations 113
5. 7. 1. Appareillage avec recyclage de l'oxygène 113
5. 7. 2. Montage sans recyclage de gaz 115
5. 7. 2. 1. Autoxydations 115
5. 7. 2. 2. Décomposition de l'hydroperoxyde. 117

5. 8 Calculs sur ordinateur 117
5. 8. 1. Etude du modèle cinétique 117
5. 8. 2. Méthode du " Cube " 118

6 - BIBLIOGRAPHIE 119

1 INTRODUCTION

Dans le cadre de la valorisation des oléfines, la catalyse homogène en phase liquide par les complexes de métaux de transition, a pris ces dernières années une place importante.

Les progrès réalisés dans le domaine de cette catalyse, ainsi que dans l'étude théorique des complexes métalliques, permettent d'en dégager le principe général.

La base du phénomène catalytique est la formation d'un complexe π entre le catalyseur et l'oléfine. Il en résulte, pour l'oléfine, un affaiblissement de la densité électronique au niveau des carbones de la double liaison favorisant ainsi leur attaque nucléophile.

Un autre aspect important du phénomène est la présence simultanée de l'espèce nucléophile et de l'oléfine dans la même sphère de coordination du complexe métallique utilisé comme catalyseur ; ceci conduit à des réactions sélectives.

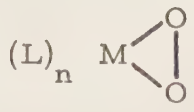
Des exemples de ce type de réaction catalytique sont le procédé Ziegler-Natta de polymérisation des oléfines, le procédé Wacker d'oxydation des oléfines, la synthèse oxo pour la carbonylation des oléfines (1, 2).

Outre la propriété de former aisément des complexes avec les oléfines, les métaux de transition du groupe VIII , dans leurs états de valence les plus faibles (0, 1), possèdent la propriété de fixer l'oxygène moléculaire. Aussi a-t-on pu entrevoir alors la possibilité de réaliser un nouveau type d'oxydation catalytique des oléfines, à partir de l'oxygène.

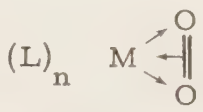
VASKA (3) a montré, en 1963, que le complexe chlorocarbonyl-bis (triphényl phosphine) iridium fixe une molécule d'oxygène pour former un nouveau complexe ayant un groupe peroxo dont les deux atomes d'oxygène sont liés au métal (4).

Depuis lors, de nombreux autres complexes de métaux de transition du groupe VIII, porteurs d'oxygène sous forme de pont peroxo, ont pu être identifiés : ce sont les complexes d'iridium (5, 9), de nickel (10-13), de palladium (11, 13), de platine (11, 14-16), d'osmium (17), de ruthénium (17 - 19) et de rhodium (9, 20-25). Selon l'identité du métal et des coordinats, la fixation d'oxygène est réversible ou irréversible.

La nature des liaisons du pont peroxo est mal définie (26-28) et on décrit généralement ces liaisons par les formules limites (1.1) et (1.2).



en terme de liaison σ (1.1)

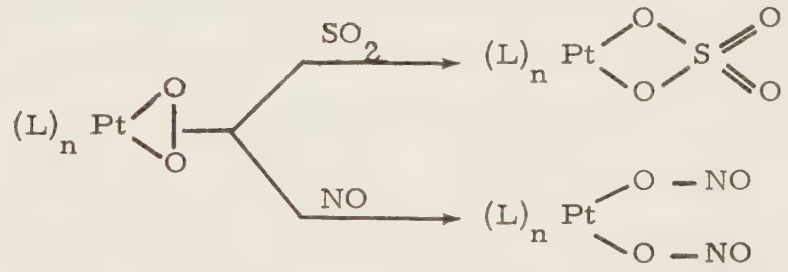


en terme de liaison π (1.2)

Toutefois, l'augmentation de la distance entre les deux atomes de la molécule d'oxygène, lorsqu'elle est fixée sur un complexe métallique, permet d'envisager l'évolution de cette molécule vers une forme chimiquement plus active.

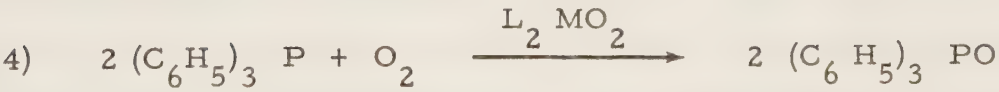
En effet, certains substrats, facilement coordinables, sont oxydés en présence de métaux porteurs d'oxygène, soit selon le mode stœchiométrique (CO, SO_2, NO, NO_2 (29)) (1.3), soit selon un mode catalytique (phosphines (11, 16, 30) (1.4), isocyanures (10, 28), et CO (31)).

(1.3)



$(L)_n$ pour différents ligandes (29).

(1.4)

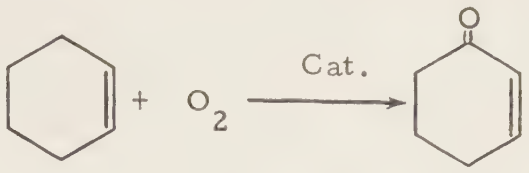


M = Ni (T = -35° C) ; Pd (T = 50° C) ; L = $(C_6H_5)_3P$

Notre sujet, l'autoxydation du cyclohexène catalysée par le complexe $RhCl(PPh_3)_3$ s'insère dans le cadre de l'étude de l'autoxydation des oléfines catalysée par les complexes de métaux de transition susceptibles de fixer l'oxygène moléculaire.

Les travaux effectués en ce domaine sont très récents. En effet, COLLMAN et coll. (32) ont montré les premiers, en 1967, que l'autoxydation du cyclohexène (et du cyclopentène) était catalysée par les complexes : $RhCl(CO)(PPh_3)_2$, $PtO_2(PPh_3)_2$, $IrI(CO)(PPh_3)_2$, $RhCl(PPh_3)_3$ et

conduisait essentiellement à la formation de cétone (1.5).



(1.5)

Conditions :

[Catalyseur] : 10^{-2} mole/l dans le benzène , T : 25-60° C, pO_2 : 1-2,5 atm. ; Temps de réaction : 24 heures.

Par la suite, KURKOV et coll. (1968) (33), ont montré que l'autoxydation du cyclohexène et de l'éthyl benzène catalysée par Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$, Rh $(acac)_3$, Rh $(2 - EH)_3$, Co $(2 - EH)_2$, (acac : acétylacétonate ; 2 - EH : éthyl-2-hexanoate) a un aspect radicalaire et que la nature et l'arrangement spatial des ligandes autour du rhodium n'ont guère d'influence sur le cours de l'autoxydation. Ces remarques sont importantes car elles ont mis en doute le fait que ces réactions d'autoxydation impliquent uniquement l'activation de l'oxygène moléculaire par les complexes de métaux de transition.

Ainsi à la suite de ces travaux, il nous a paru intéressant, d'aborder l'étude du mécanisme de ces réactions d'une façon plus quantitative et fondamentale à partir de la cinétique de l'autoxydation du cyclohexène catalysée par Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$.

Nous avons choisi le complexe Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ stable et facile à synthétiser (34) parce qu'il est représentatif des nouveaux complexes de métaux de transition du groupe VIII susceptibles de fixer l'oxygène moléculaire dans leurs faibles états de valence. Par ailleurs, l'étude de ses propriétés catalytiques en oxydation, parait une suite normale aux nombreuses études dont il a déjà fait l'objet en hydrogénation (35) et en hydroformylation (36).

Le choix du cyclohexène comme substrat, parmi d'autres oléfines présente d'une part l'avantage de ne pas conduire à de nombreux produits issus d'une migration de la double liaison (d'origine radicalaire ou catalytique) et d'autre part, d'avoir déjà fait l'objet d'études complètes en autoxydation.

Les résultats de la cinétique de l'autoxydation catalytique nous ont permis d'émettre des hypothèses sur le type de mécanisme mis en jeu. Mais afin de connaître les phénomènes intimes de la réaction, il nous a paru indispensable d'effectuer une étude détaillée de la décomposition catalytique de l'hydroperoxyde de cyclohexényle.

Les conclusions de ce travail ont permis de discerner le rôle exact du catalyseur et de montrer que le produit principal de la réaction est l'hydroperoxyde.

Nous avons, en outre, observé que l'accumulation d'hydroperoxyde, dans le milieu, conduit à sa décomposition en divers produits par des voies difficilement contrôlables.

Afin de mieux valoriser l'hydroperoxyde, nous avons réussi, en ajoutant un complexe de molybdène, à créer un nouveau milieu catalytique, qui tout en empêchant l'accumulation d'hydroperoxyde, favorise une formation sélective d'époxyde.

*

2 ETUDE CINETIQUE ET MECANISME DE L'AUTOXYDATION DU CYCLOHEXENE CATALYSEE PAR $RhCl(PPh_3)_3$.

2.1 AUTOXYDATION DU CYCLOHEXENE CATALYSEE PAR Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$.

Cette partie est consacrée à l'étude cinétique de l'autoxydation du cyclohexène catalysée par Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ et à la détermination des ordres partiels de la réaction par rapport aux différents réactifs.

Cependant, il nous a paru nécessaire de commencer par une étude préliminaire ayant pour but de confirmer, par nos méthodes expérimentales, les aspects généraux de la réaction décrits dans la littérature, en particulier le rôle du complexe métallique dans la réaction et le caractère radicalaire de ce procédé d'autoxydation.

Ceci nous a permis d'une part de calculer l'énergie d'activation globale et d'autre part de faire quelques remarques sur les différents aspects de la réaction qui contriburont à la clarté des études ultérieures.

2.1.1. Etude préliminaire de la réaction.

2.1.1.1. Rôle du catalyseur dans l'autoxydation du cyclohexène.

L'autoxydation non catalytique du cyclohexène a fait l'objet de nombreuses études et il a été montré sans ambiguité que la réaction est radicalaire et le produit primaire de la réaction est l'hydroperoxyde de cyclohexényle (37 , 38 , 39).

Le complexe Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ possède la propriété d'accélérer la vitesse d'oxydation du cyclohexène. Par exemple, si l'on ajoute, au cours de l'autoxydation, une quantité catalytique de Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$, correspondant à $4,5.10^{-3}$ mole/l, la nouvelle vitesse d'absorption de l'oxygène V_2 est multipliée par un facteur 18 (figure 1 B).

$$\frac{V_2}{V_1} = \frac{1,85.10^{-2}\ \text{mole/l.mn}}{1,03.10^{-3}\ \text{mole/l.mn}} \simeq 18$$

L'hydroperoxyde de cyclohexényle formé, reste toujours le produit principal (figure 1).

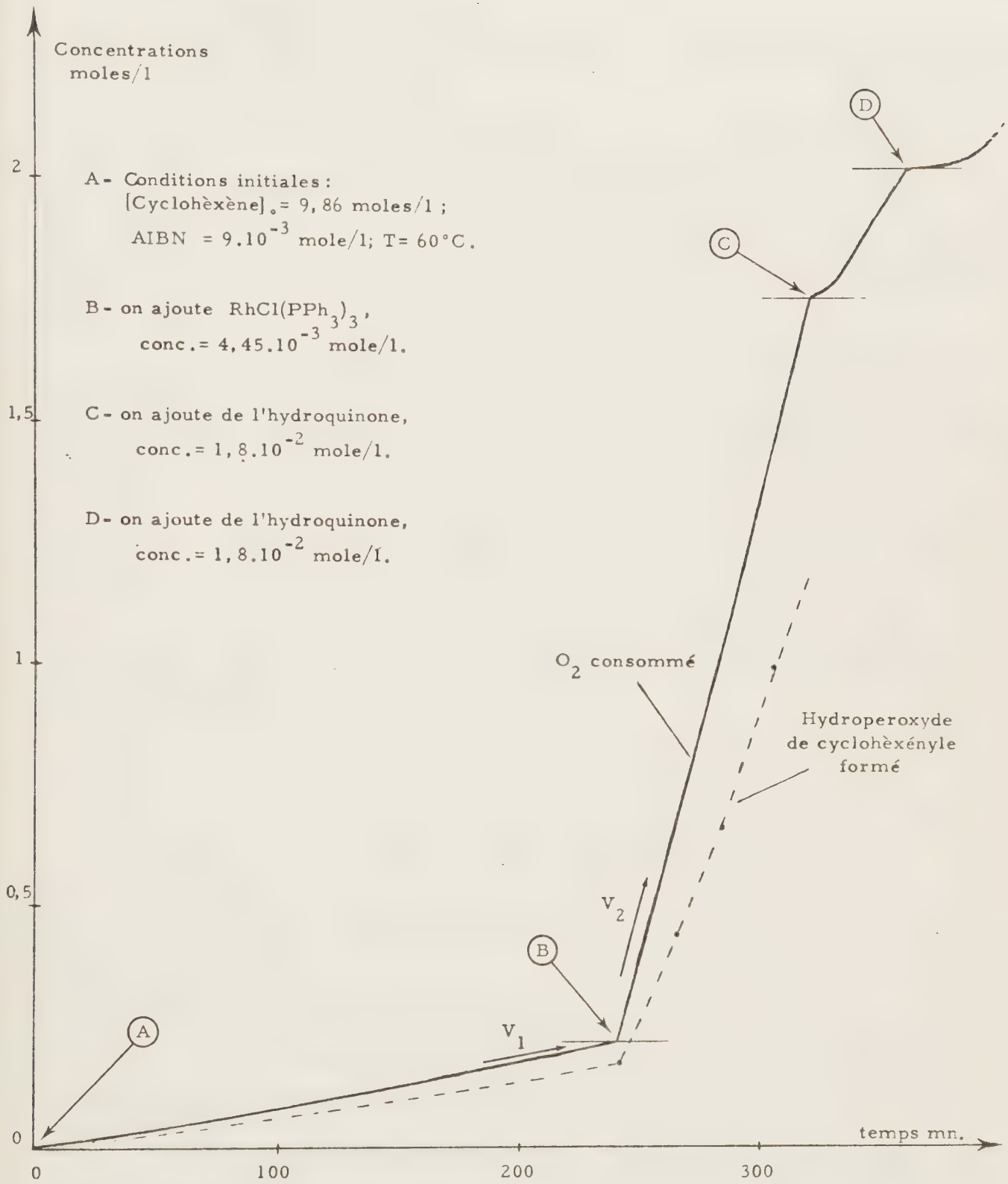


Figure 1

Autoxydation du cyclohexène :

- Influence du Rh Cl (P Ph$_3$)$_3$
- Influence de l'hydroquinone.

2.1.1.2. Influence de l'hydroquinone sur l'autoxydation catalytique du cyclohexène.

KURKOV (33) a montré qu'en présence d'une quantité de 2 % molaire d'hydroquinone, l'autoxydation du cyclohexène catalysée par $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$ à 60° C ne conduisait à aucun produit d'oxydation pour 10 heures de réaction, alors que dans les mêmes conditions, mais en l'absence d'hydroquinone, le taux de conversion du cyclohexène atteint 63 %.

De plus, nous avons mis en évidence, (figure 1, C-D) que l'addition d'hydroquinone (0,2 % molaire), au cours de l'autoxydation catalytique diminue et même annule, pendant un court instant, la vitesse d'absorption de l'oxygène.

Ceci est la preuve que le phénomène de consommation de l'oxygène met en jeu un mécanisme de propagation en chaîne radicalaire.

Il y a donc lieu de supposer qu'en présence de catalyseur, l'autoxydation du cyclohexène conserve le même mécanisme d'absorption de l'oxygène qu'en l'absence de catalyseur :

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow RO_2\cdot$$

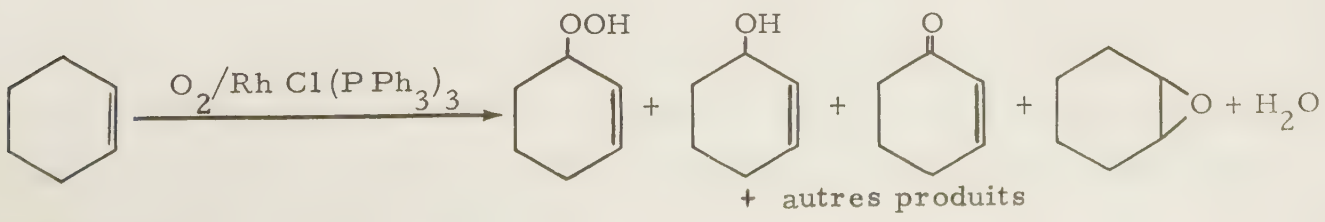
$$RO_2\cdot + RH \longrightarrow RO_2H + R\cdot$$

(R · = radical cyclohexényle).

2.1.1.3. Description d'une réaction.

Nous avons pensé que la description commentée d'une réaction contribuerait à la clarté des études ultérieures.

L'autoxydation du cyclohexène, en présence du complexe tris-(triphénylphosphine) chloro-rhodium : $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$, conduit à l'hydroperoxy-1 cyclohexène-2, au cyclohexène-2-ol-1, à la cyclohexène-2-one-1, à l'époxy-1,2-cyclohexane, à l'eau ainsi qu'à d'autres produits.



On entend par " autres produits " des produits lourds qui n'apparaissent pas lors du dosage chromatographique des principaux produits de la réaction. Leur présence est mise en évidence à partir du bilan réactionnel de l'oxygène et du cyclohexène. Ces produits sont difficilement identifiables toutefois, nous avons pu détecter la présence de peroxyde de dialcoyle.

La figure 2 montre l'évolution des différents produits de la réaction au cours du temps. Son étude nous engage à faire quelques remarques.

- Période d'induction :

Comme le montre la figure 2, on observe une période d'induction (environ 40 mn), mais celle-ci se rencontre rarement et de façon aléatoire dans des conditions apparemment semblables. La présence , dans le milieu, de faibles quantités d'hydroperoxyde élimine totalement ces périodes d'induction (par exemple si le cyclohexène est laissé trop longtemps en contact avec l'air).

Nous en avons conclu que son caractère aléatoire pourrait être lié à des traces d'hydroperoxydes présentes dans le cyclohexène et dont il est en fait difficile de contrôler la naissance lors de la mise en place du cyclohexène dans le réacteur d'oxydation.

Il faut pourtant ajouter que certains auteurs (40) n'excluent pas que l'absence de période d'induction , le plus souvent observée avec $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$, mais présente avec d'autres complexes, soit dûe, comme dans le cas du palladium (41) (équations 2.1 - 2.4) à une initiation directe de la chaîne radicalaire par un complexe oxygéné du catalyseur.

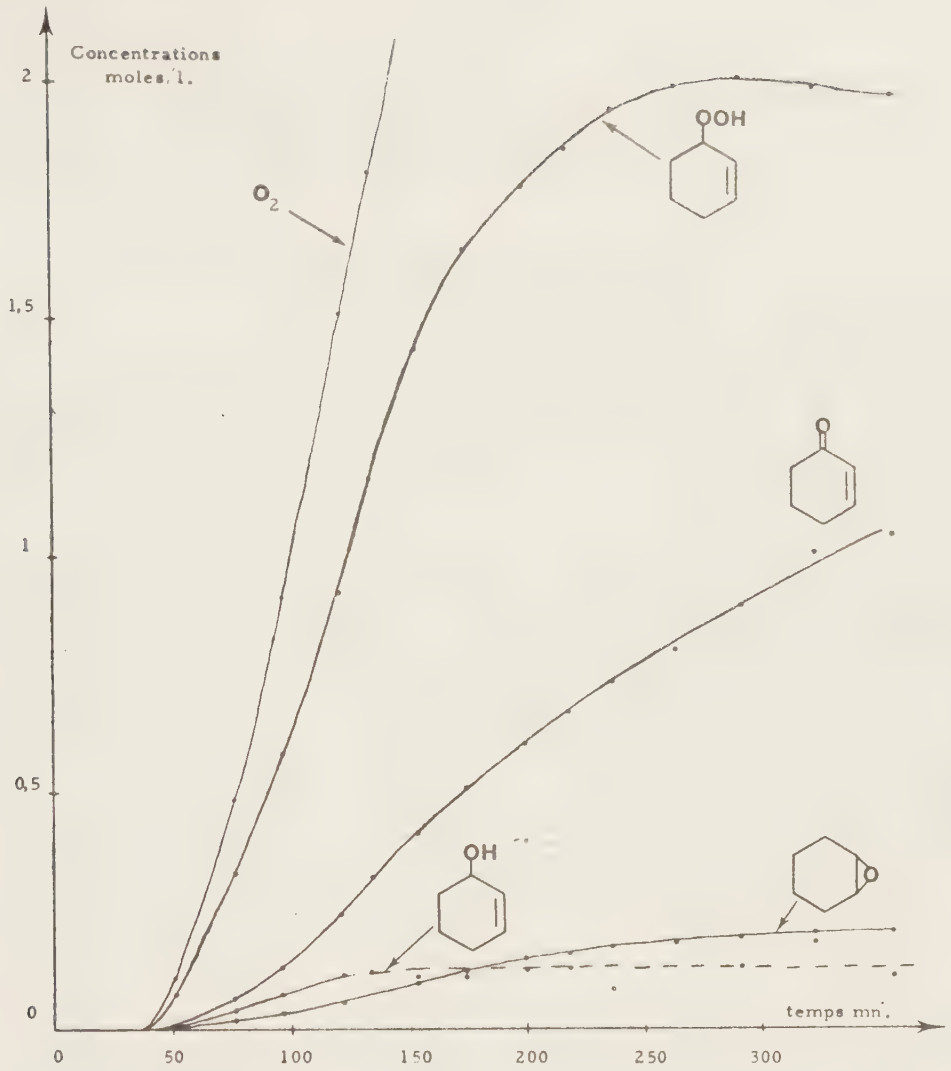
$$(P\,Ph_3)_4\,Pd + 2O_2 \longrightarrow (P\,Ph_3)_2\,Pd\,O_2\cdot + 2O\,P\,Ph_3 \qquad (2.1)$$

$$(P\,Ph_3)_2\,Pd\,O_2\cdot + RH \longrightarrow (P\,Ph_3)_2\,Pd\,O_2H + R\cdot \qquad (2.2)$$

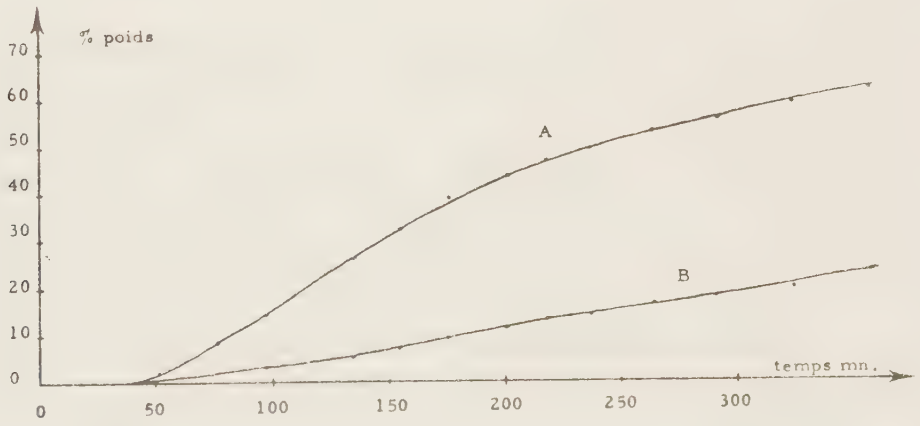
$$R\cdot + O_2 \longrightarrow RO_2\cdot \qquad (2.3)$$

$$RO_2\cdot + RH \longrightarrow RO_2H + R\cdot \qquad (2.4)$$

Cependant, nous verrons plus loin qu'il n'est pas nécessaire de faire appel à un tel mécanisme car le complexe $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$ présente, en début de réaction, une très grande réactivité dans la décomposition radicalaire de l'hydroperoxyde de cyclohexényle.



Evolution des produits de la réaction.



Bilan de la réaction:
A- %poids de tous les produits de la réaction.
B- %poids des produits lourds de la réaction.

Figure 2

Autoxydation du cyclohexène catalysée par Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$

Conditions : $[\text{cyclohexène}]_o$: 9,86 moles/l ; $[Rh\ Cl\ (P\ Ph_3)_3]$: $4,5 \cdot 10^{-3}$ m./l.

Température : 60° C ; sans initiateur.

Pour éviter, en cinétique, l'inconvénient de telles périodes d'induction, nous avons initié nos réactions avec des hydroperoxydes.

- Produits d'oxydation du cyclohexène :

La nature des produits d'oxydation ne diffère pas de celle de l'autoxydation non catalytique du cyclohexène, par contre il n'en est pas de même pour leur répartition (tableau 1).

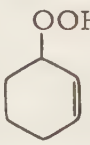
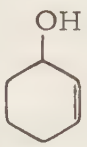
Conversion 6,15 %	% poids des produits d'oxydation				
Temps de la réaction heures					autres produits
(1) 13,52	80,4	7	4,7	0,9	7,0
(2) 0,75	60,1	6,8	10,4	2,7	20

Tableau 1 :

Comparaison de la répartition des produits de l'autoxydation catalytique (2) et non catalytique (1), du cyclohexène.

Conditions : $[\text{cyclohexène}]_o$ = 9,86 mole/l ; Température : 60° C ;
(1) Initiateur AIBN, (37) ; (2) $[Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3]$: $4,5.10^{-3}$ mole/l (réaction de la figure 2)
Compte non tenu de la période d'induction (0,63 heure).

Ce tableau montre, en effet, une baisse de sélectivité de la formation de l'hydroperoxyde au profit de la cétone et des produits lourds de la réaction. De plus, cette tendance s'accentue au cours du temps si l'on compare l'évolution de ces différents produits dans la figure 2.

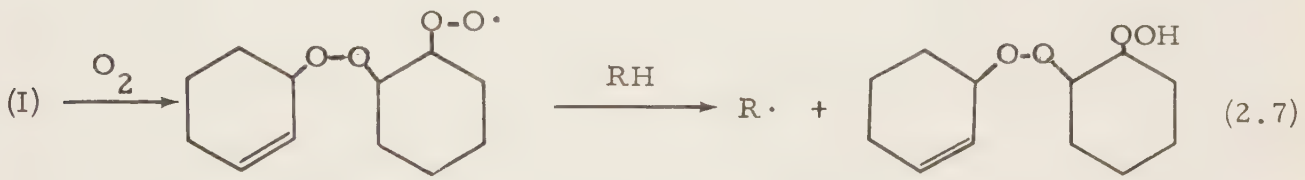
La sélectivité en époxyde atteint 3,8 % en poids de l'ensemble des produits d'oxydation pour des taux de conversion plus élevés. On explique sa présence lors des autoxydations par le mécanisme radicalaire des équations (2.5) (2.6), (39).

(I) (2.5)

(I) (2.6)

Pour des taux de conversion supérieurs à 10-15 %, l'alcool se dose mal et il n'est donc pas exclu que la représentation de son évolution (figure 2) ne soit pas absolument rigoureuse.

La cause est est, à notre avis, la présence parmi les produits lourds de composés du type (II), identifiés par certains auteurs (37-39) en autoxydation non catalytique, et qui fausserait, par défaut le dosage de l'alcool (voir partie expérimentale). Nous rappelerons, ici, que nous avons, de notre côté, détecté la présence de peroxyde de dialcoyle.



(II) (2.7)

Malgré ceci, il est évident que la cétone s'accumule dans le milieu beaucoup plus vite que l'alcool (figure 2).

A ce niveau d'étude, nous pouvons dire que le catalyseur augmente fortement la vitesse d'autoxydation du cyclohexène, mais il n'est pas certain qu'il soit la cause directe de la répartition différente des produits telle qu'elle apparaît au tableau 1.

En effet, à taux de conversion égal, le temps de réaction est nettement plus faible dans le cas de l'autoxydation catalytique (0, 75 heure au lieu de 13, 52 heures). Ceci entraînerait, dans le milieu, une concentration plus élevée en radicaux libres à un instant donné, et donc une évolution différentes des produits.

Nous reviendrons ultérieurement sur cette discussion.

2.1.1.4. Effet de la température - Energie d'activation globale.

- Effet de la température sur la répartition des produits.

Dans le domaine des températures étudiées (40 - 70° C), l'influence de la température sur la répartition des produits d'oxydation est faible. Elle se traduit globalement par une légère perte de sélectivité en hydroperoxyde au profit des autres produits (tableau 2). En fait, l'effet de température que nous avons étudié pour des taux de conversion égaux, est peut-être perturbé par des temps de réaction différents dans chaque cas.

Il est donc possible que cet effet contraire masque l'importance du phénomène.

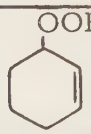
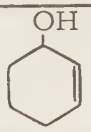
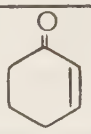
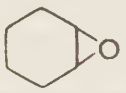
Températures ° C	Temps mn	% molaire des produits dosés (1)			
					
40	166	77,4	12,4	9,5	0,7
50	78	78,2	8,9	12	0,9
60	37	76,7	7,3	12,9	3,1
70	34	63,8	16,2	15,5	4,5

Tableau 2 :

Influence de la température sur la répartition des produits d'oxydation à taux de conversion constant.

Conditions : $[\text{cyclohexène}]_o = 9,86$ moles/l. ; $[Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3] = 4,5.10^{-3}$ mole/l.

(1) Taux de conversion : 6 %. (Il n'a pas été tenu compte des produits lourds).

Ces résultats sont en accord avec un mécanisme radicalaire, en particulier pour la formation d'époxyde dont la première étape (équation 2.5) est favorisée par une augmentation de température.

- Calcul de l'énergie d'activiation de l'autoxydation catalytique.

Nous avons montré que la présence de complexe $Rh\,Cl(P\,Ph_3)_3$ en quantité catalytique augmente la vitesse d'autoxydation, et que la réaction catalysée garde un aspect radicalaire assez voisin de la réaction non catalysée.

L'introduction du catalyseur dans l'autoxydation du cyclohexène doit donc entraîner un abaissement de l'énergie d'activation globale E_c de l'autoxydation.

Pour le calcul de cette énergie d'activation, il n'est pas nécessaire de connaître la loi cinétique. Il suffit de se placer dans des conditions identiques pour toutes les températures utilisées, ce qui est facilement réalisable en début de réaction.

Lorsque la théorie d'Arrhénius est vérifiée, la valeur de E_c est déterminée à partir de la pente de la droite.

$$\mathrm{Ln}\ v_o = f\ (1/T) \qquad (2.8)$$

(v_o : vitesse initiale de la réaction).

La figure 3 montre les courbes d'absorption de l'oxygène moléculaire à différentes températures ainsi que les vitesses initiales calculées dans les divers cas.

La figure 4 montre la courbe $\mathrm{Ln}\ v_o = f\ (1/T)$ dont les points sont relativement bien alignés et on en déduit :

$$E_c = 16,9 \pm 0,7 \text{ kcal/mole}$$

Ce résultat est valide dans le domaine de température 25-60°C et pour le début de la réaction.

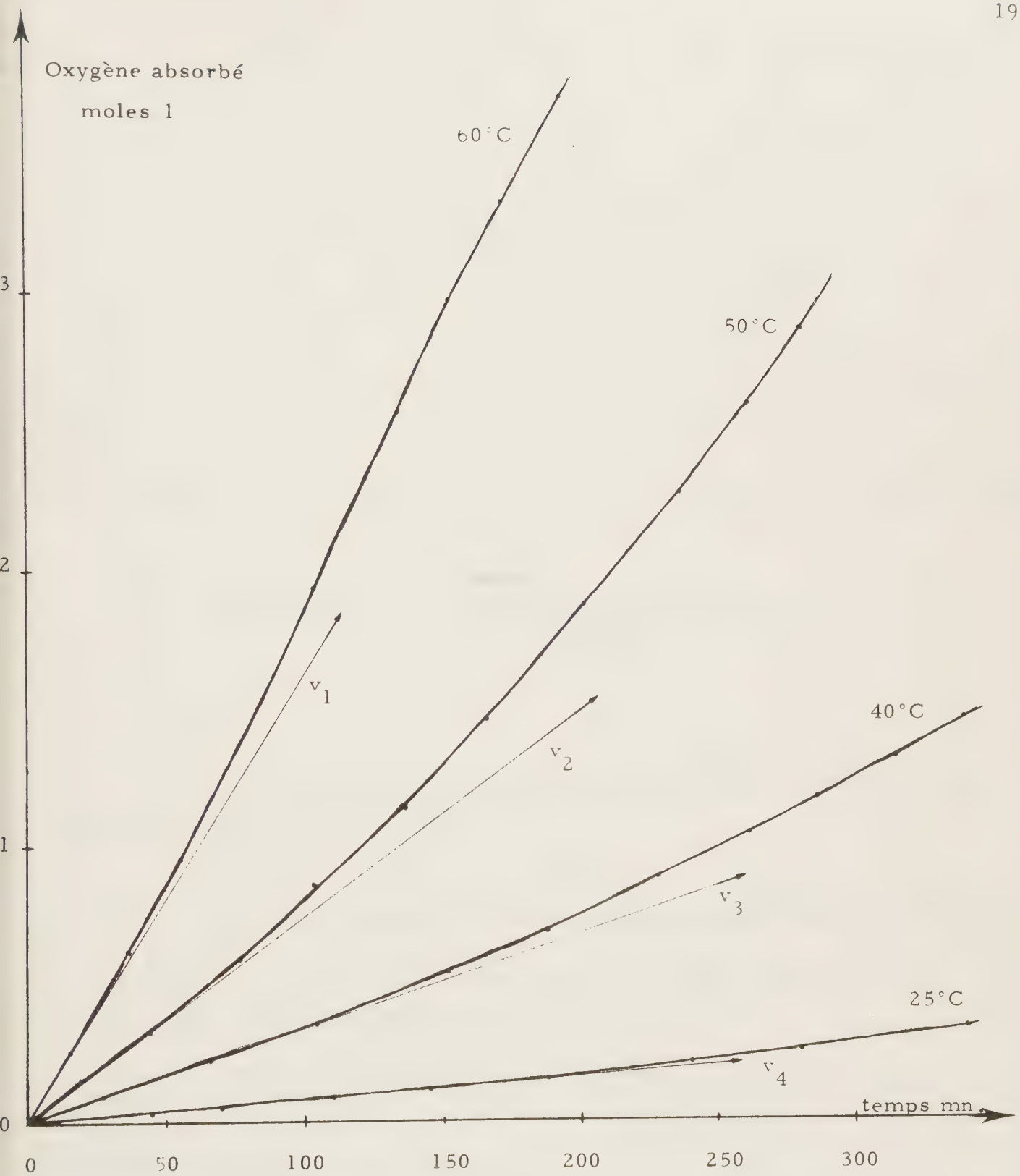


Figure 3

Effet de la température sur la vitesse d'autoxydation du cyclohexène catalysée par Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$.

Conditions : $[\text{cyclohexène}]_o$: 9,86 moles/l. ; $[Rh\ Cl\ (P\ Ph_3)_3]$: $4,5 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

Vitesses d'autoxydation en mole/l.mn :

$v_1 = 1,61 \cdot 10^{-2}$, $v_2 = 7,45 \cdot 10^{-3}$; $v_3 = 3,42 \cdot 10^{-3}$; $v_4 = 8,0 \cdot 10^{-4}$

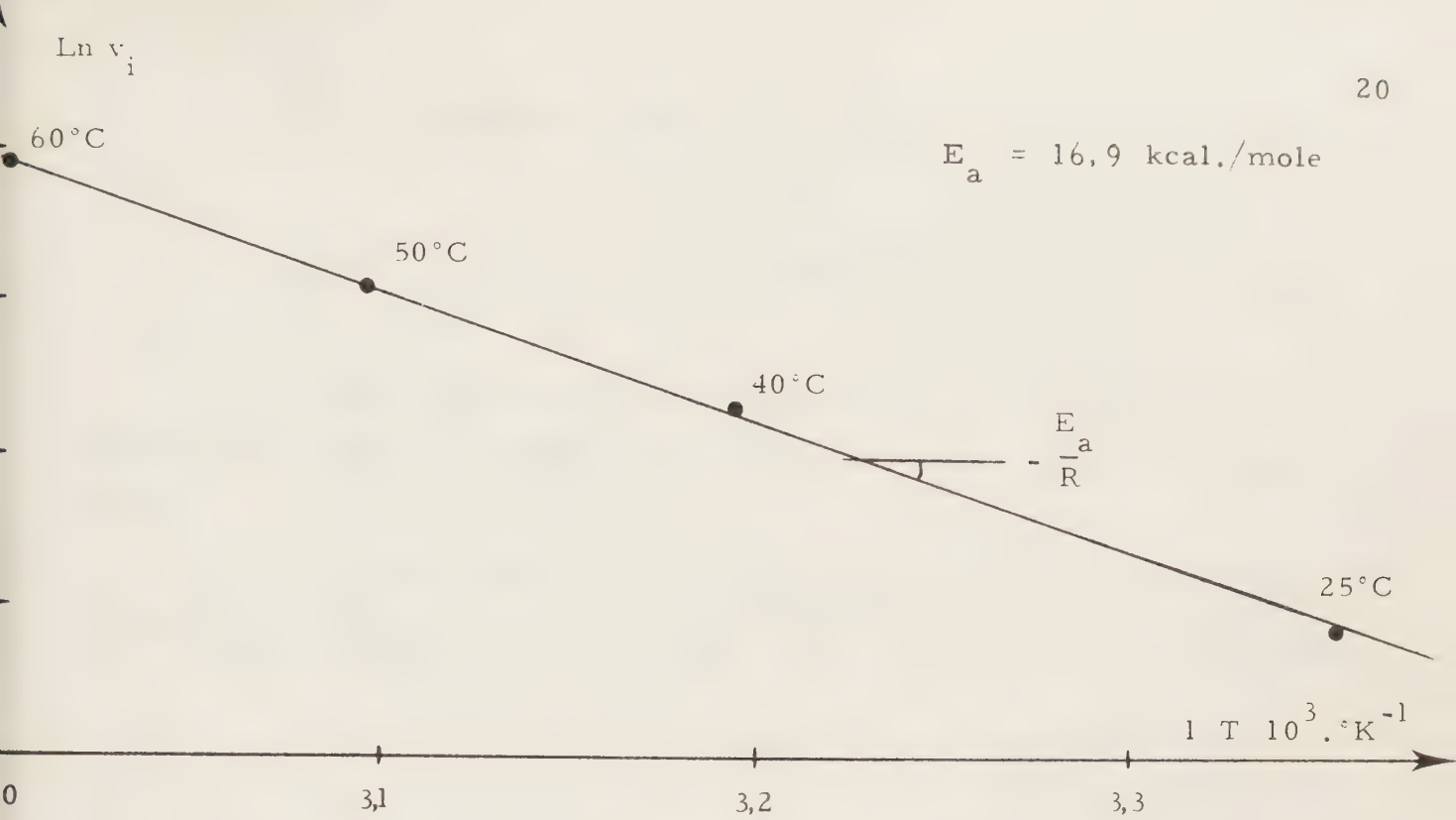


Figure 4

Calcul de l'énergie d'activation apparente de l'autoxydation catalytique du cyclohexène.

Comparons cette valeur à celle de l'énergie d'activation globale d'une autoxydation non catalytique.

- Energie d'activation de l'autoxydation non catalytique du cyclohexène

Le mécanisme de l'autoxydation est généralement représenté par le schéma simplifié suivant (42, 43, 44) :

Etapes		Vitesse ou constantes de vitesse	Energie d'activation
Initiation	Initiateur $\longrightarrow$ R ·	v_i	E_i
Propagation	R · + O_2 $\longrightarrow$ RO_2 ·	k_o	
	RO_2 · + RH $\longrightarrow$ RO_2H + R ·	k_p	E_p
Terminaison	2 RO_2 · $\longrightarrow$ Produits non radicalaires + O_2	k_t	E_t

(2.9)

(R · = ⬡ ·)

A ce mécanisme correspond l'expression de la vitesse d'autoxydation :

$$V = -d\left[O_2\right]/dt = k_p . (2.k_t)^{-1/2} . [RH] . (v_i)^{1/2} \qquad (2.10)$$

Cette expression montre que la vitesse V de l'autoxydation dépend de la vitesse v_i d'initiation des radicaux, et donc du type d'initiateur utilisé.

D'après l'égalité (2.10) , l'application de la formule d'Arrhénius au calcul de l'énergie d'activation globale E de l'autoxydation permet d'écrire :

$$E = E_p - 1/2 . E_t + 1/2 . E_i \qquad (2.11)$$

Pour le cyclohexène , différents auteurs (42 , 43) donnent :

$$E_p - 1/2 . E_t = 8,5 \text{ kcal/mole}$$

et donc $$E = 8,5 + 1/2 . E_i \text{ en kcal/mole} \qquad (2.12)$$

Aux fins de comparaison avec l'énergie d'activation trouvée dans la réaction catalytique, prenons l'exemple de l'autoxydation du cyclohexène initiée par l' α-α'-azoisobutyronitrile (AIBN).

$$E_i = 31,3 \text{ kcal/mole} \quad (45, 46).$$

et donc $$E = 24,2 \text{ kcal/mole}$$

La comparaison de ce résultat avec $E_c = 16,9$ kcal/mole, montre un abaissement de 30 % de l'énergie d'activation en faveur de l'autoxydation catalysée par Rh Cl $(P\,Ph_3)_3$.

Deux remarques importantes sur l'énergie d'activation doivent être faites :

- D'une part, faisons l'hypothèse que , dans l'autoxydation du cyclohexène catalysée par Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$, le catalyseur intervient uniquement comme générateur de radicaux dans l'étape d'initiation du schéma réactionnel (2.9) ; les expressions (2.10) et (2.11) restent vraies. Dans ce cas, E_i représente non seulement l'énergie d'activation de l'étape d'initiation mais aussi celle de l'acte catalytique dont l'égalité (2.12) permet le calcul .

On trouve ainsi pour cette valeur appelée E_{ic} :

$$E_{ic} = 16,8 \pm 1,4 \text{ kcal/mole}$$

- D'autre part, le mécanisme de cette réaction est sûrement complexe puisque nous avons montré à la fois son aspect catalytique et radicalaire. Toutefois, le fait d'avoir obtenu, par le calcul de l'énergie d'activation, une droite dans le domaine étudié, implique que l'expression cinétique de la vitesse globale de réaction puisse se disposer d'une façon simple (par exemple sous forme d'un produit de la concentration de réaction) (47).

2.1.2. Etude cinétique de l'autoxydation du cyclohexène catalysée par $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$.

Cette étude consiste à déterminer les ordres apparents de chacun des réactifs intervenant dans l'équation cinétique caractéristique de l'autoxydation catalytique et de permettre ainsi une meilleure connaissance de son mécanisme.

Pour représenter la vitesse de réaction, nous avons choisi la vitesse d'absorption de l'oxygène moléculaire comme dans les réactions d'autoxydation non-catalytiques.

Les réactifs qui interviennent dans l'équation cinétique sont :

- le catalyseur $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$.
- le cyclohexène.
- l'hydroperoxyde de cyclohexène.

Nous avons noté précédemment, lors du calcul de l'énergie d'activation, que la loi cinétique devait être assez simple en début de réaction. Cette remarque permet donc de faire l'hypothèse que l'expression de l'équation cinétique est de la forme :

$$V = k.[C]^c.[RH]^r.[ROOH]^h \qquad (2.13)$$

dans laquelle :

$V = -d[O_2]/dt$ est la vitesse de réaction.

k est la constante de vitesse globale.

$[C]$: concentration en catalyseur.

$[RH]$: concentration en cyclohexène.

$[ROOH]$: concentration en hydroperoxyde.

c, r, h : ordres partiels de la réaction par rapport aux réactifs correspondants.

La méthode de détermination des ordres partiels de la réaction utilise le couple de variables vitesse-concentration.

Par exemple, en faisant varier la concentration initiale en catalyseur tout en maintenant la concentration des autres réactifs constante, l'équation (2.13) devient :

$$V = K.[C]^c$$

avec K = constante. L'ordre c aura pour valeur la pente de la droite:

$$\log V = f(\log [C])$$

2.1.2.1. Ordre partiel de la réaction par rapport au catalyseur.

L'augmentation de la concentration en complexe Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ accroît la vitesse d'absorption de l'oxygène (figure 5). Elle a également une influence sur la répartition des produits : elle abaisse la sélectivité en hydroperoxyde et augmente celle en alcool et cétone (Tableau 3 - Figure 6).

D'autre part, il apparaît que la proportion des produits lourds dans la réaction tend à augmenter avec la concentration du catalyseur. Les différentes interprétations de ce phénomène seront données ultérieurement.

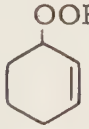
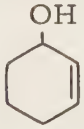
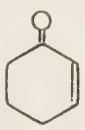
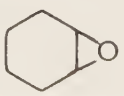
$RhCl(PPh_3)_3$ Concentration $\times 10^3$ mole/l.	Produits d'oxydation (% molaire)				Produits lourds % poids dans la solution
	OOH 	OH 			
4,5	69,0	8,5	17,8	4,7	20
2,28	77,2	7	11,8	4	17,5
0,567	85,5	4	8	2,5	11
0,290	86	3,7	6,1	4,2	14

Tableau 3.

Influence de la concentration en Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ sur les produits de l'autoxydation du cyclohexène.

Conditions : $[\text{cyclohexène}]_o$ = 9,86 moles/l. - Température : 60° C.
Taux de conversion : 15 %.

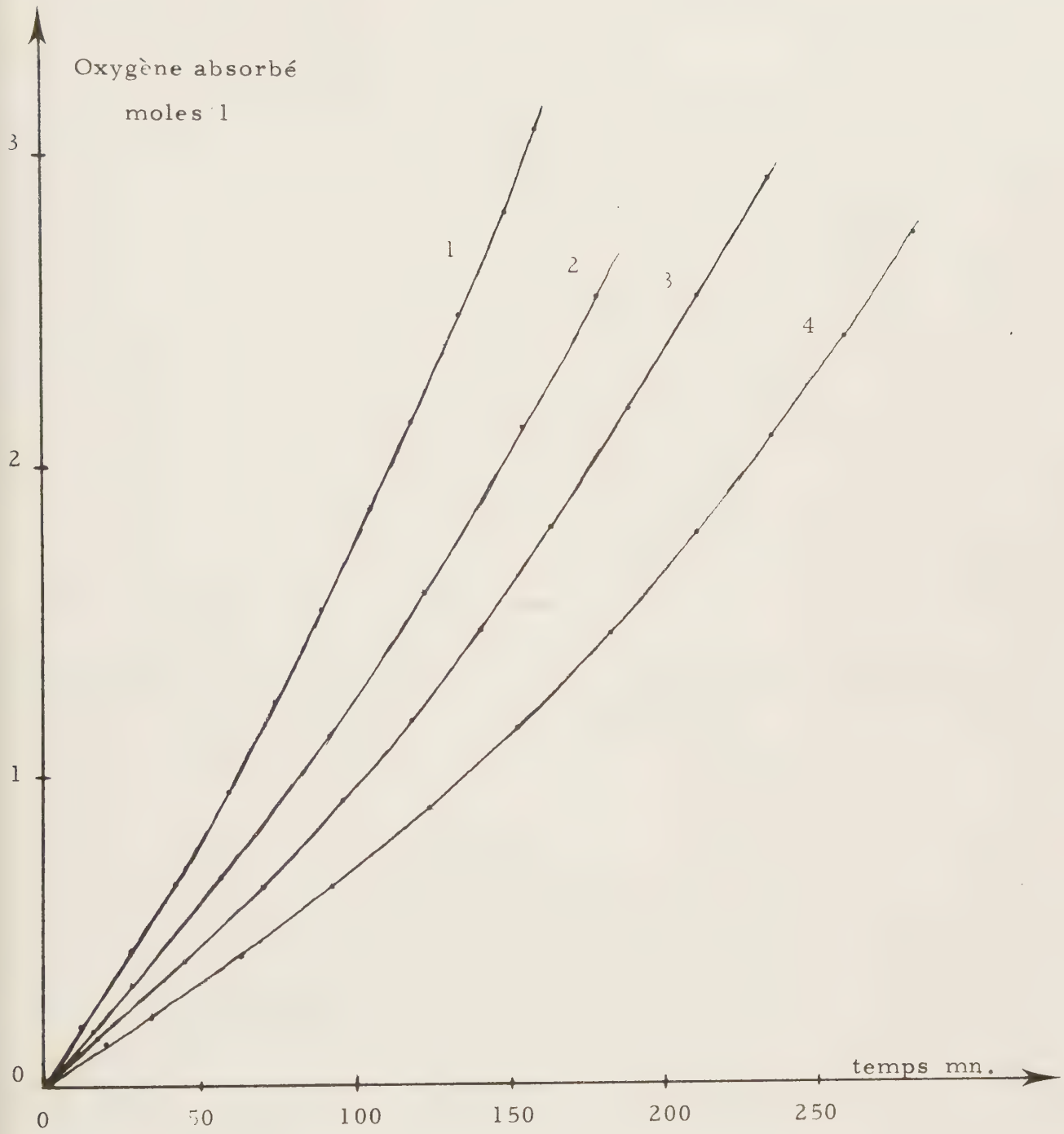


Figure 5

Influence de la concentration en catalyseur
sur l'autoxydation du cyclohexène.

Conditions : $[\text{cyclohexène}]_o$: 9,86 moles/1. ; Température : 60° C ;
Initiateur : t.Bu-OOH ($6,5 \cdot 10^{-3}$ mole/1.)

1 - $[Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3]$: $2,28 \cdot 10^{-3}$ mole/1.
2 - " : $1,135 \cdot 10^{-3}$ "
3 - " : $0,567 \cdot 10^{-3}$ "
4 - " : $0,290 \cdot 10^{-3}$ "

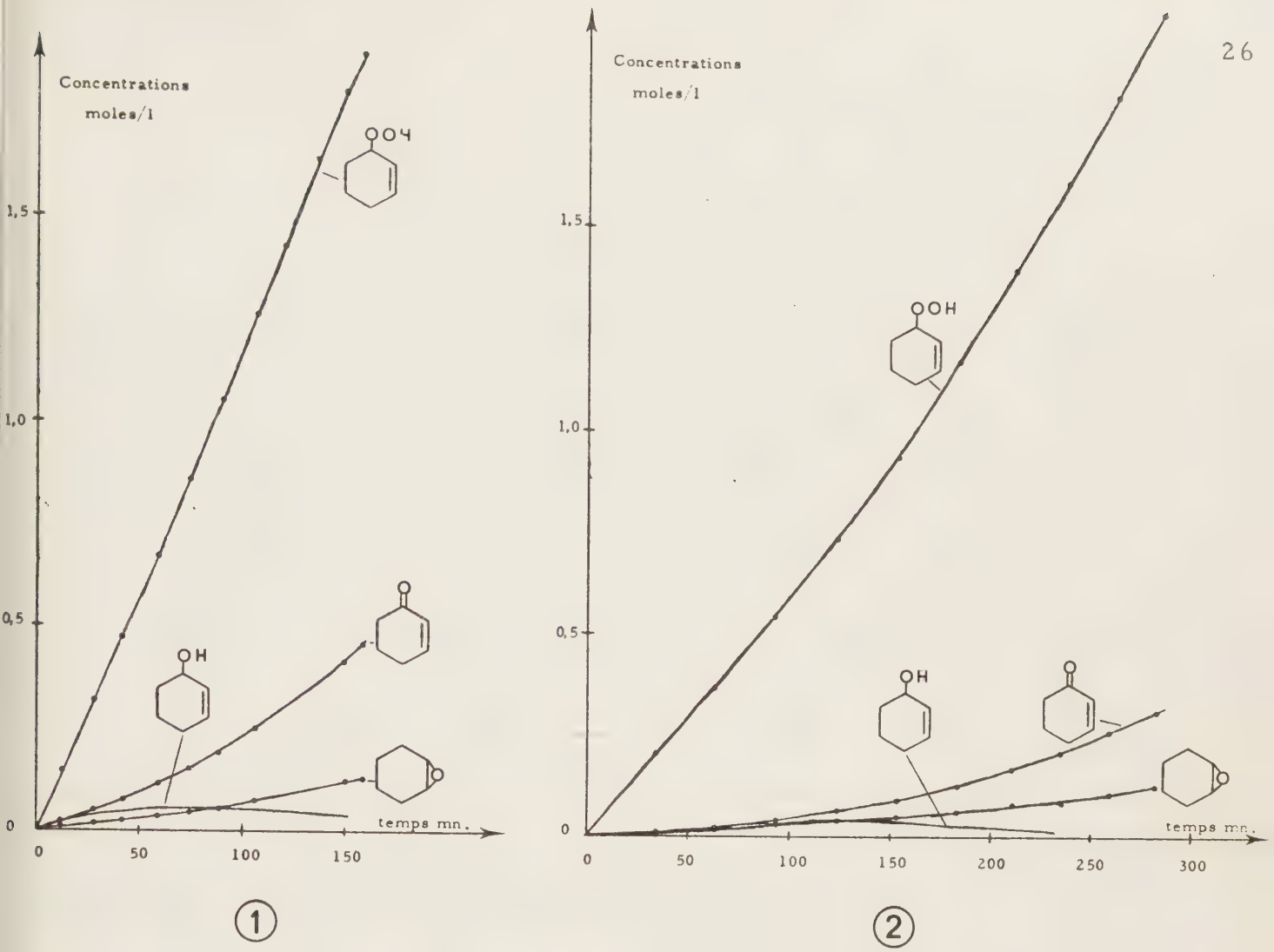


Figure 6

Exemples de l'influence de la concentration en catalyseur sur l'évolution des produits de la réaction.

Conditions : $[\text{cyclohexène}]_o$: 9,86 m/l.

Température : 60° C

Initiateur : t.BuOOH ($6,5 \cdot 10^{-3}$ m./l.)

1 - $[Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3]$: $2,28 \cdot 10^{-3}$ m./l.

2 - " : $0,29 \cdot 10^{-3}$ "

2.1.2.1.1. Dans le cyclohexène.

Nous avons calculé l'ordre partiel de la réaction par rapport au complexe $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$, pour différents degrès d'avancement de la réaction définis par la quantité d'oxygène absorbée par litre de solution (tableau 4).

[Rh Cl (P Ph_3)$_3$] 10^3 mole/litre		2,28	1,135	0,567	0,290	Ordre partiel c
Oxygène absorbé mole/l.	Temps mn	0	0	0	0	
	[ROOH] mole/l	* 6,5 10^{-3}	* 6,5 10^{-3}	* 6,5 10^{-3}	* 6,5 10^{-3}	
0	[RH] mole/l	9,86	9,86	9,86	9,86	
	10^3.V mole/lmn	17,09	15,19	9,65	7,95	0,44 ± 0,15
	mn.	32	42	55	73	
	[ROOH]	0,37	-	0,40	0,42	
0,5	[RH]	9,2	-	9,3	9,3	
	10^3.V mole/lmn	16,21	12,14	9,82	7,36	0,38 ± 0,07
	mn.	62	82	103	136	
	[ROOH]	0,71	-	0,77	0,82	
1	[RH]	8,6	-	8,7	8,6	
	10^3.V mole/lmn	18,25	13,35	11,81	9,06	0,32 ± 0,15
	mn.	87	116	141	186	
	[ROOH]	1,03	-	1,10	1,20	
1,5	[RH]	8,1	-	8,3	8,1	
	10^3.V mole/lmn	19,91	15,06	13,48	10,91	0,28 ± 0,13

Tableau 4

Ordre de la réaction par rapport au complexe Rh Cl (P Ph_3)$_3$

Conditions : $[cyclohexène]_o$ = 9,86 moles/l ; Température = 60° C

* Concentration en initiateur : hydroperoxyde de tertiobutyle.

Nous avons noté, pour divers avancements, les concentrations en oléfine et hydroperoxyde qui apparaissent dans l'expression cinétique et qui devraient donc demeurer constantes. Cette condition est assez bien vérifiée pour l'oléfine, mais on constate que la concentration en hydroperoxyde augmente légèrement lorsque diminue la concentration initiale en catalyseur.

L'écart entre les deux valeurs extrêmes de la concentration en hydroperoxyde est de l'ordre de 14-16 % pour tous les degrès d'avancement. La correction de cet effet, devrait augmenter la valeur de l'ordre partiel trouvé (tableau 4) d'environ 8 - 10 %.

D'après ces résultats, on peut admettre qu'en début de réaction, jusqu'à un taux d'avancement compris entre 0, 5 et 1 mole d'oxygène absorbé par litre de solution (équivalent à un taux de conversion de l'oléfine compris entre 5 et 10 %) , l'ordre partiel de la réaction d'autoxydation par rapport au complexe Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ peut être pris égal à 0, 5.

Cependant, il convient de noter que cet ordre tend à diminuer pour des degrès d'avancement plus élevés. Cette solution peut avoir diverses origines :

- soit que le phénomène global se complique par l'intervention de réactions secondaires,
- soit que la solubilité du catalyseur, dans le milieu, diminue au cours du temps et pour des concentrations élevées, ce phénomène s'accentue et se traduise par une diminution de l'ordre apparent de la réaction par rapport au catalyseur. En effet, pour une concentration de $4,5.10^{-3}$ mole/l. de Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$, on observe un net précipité à partir d'environ 5 % d'avancement de la réaction.

Ces deux faits pouvant, par ailleurs se produire simultanément il n'est pas possible d'y apporter une explication définitive.

2.1.2.1.2. Dans une solution benzénique de cyclohexène.

Afin de se placer dans des conditions expérimentales exemptes, à priori, d'effets secondaires pouvant altérer l'interprétation des résultats, nous avons choisi d'effectuer nos mesures avec une concentration en cyclohexène de 3,4 moles/l, dans du benzène qui est un bon solvant du catalyseur tout en étant inerte en présence de radicaux libres.

La figure 7 montre les courbes d'absorption de l'oxygène en fonction du temps. Les résultats pour deux degrès d'avancement de la réaction sont portés dans le tableau 5.

$RhCl(PPh_3)_3$ 10^3 mole/l.		0,50	1,00	2,00	Ordre partiel de la réaction
Oxygène absorbé mole/l.	Temps mn.	68	47	36	$0,46 \pm 0,18$
0,20	10^3.V m./l.mn.	2,367	3,308	4,467	
0,50	Temps mn.	212	149	113	$0,45 \pm 0,16$
	10^3.V m./l.mn.	1,908	2,652	3,571	

Tableau 5 :

Ordre de la réaction par rapport au complexe $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$ en solution benzénique.

Conditions : $[cyclohexène]_o$ = 3,40 mole/l. - Solvant : benzène
Température : 60° C
Initiateur : hydroperoxyde de tertiobutyle (5.10^{-3} mole/l.)

Ces résultats confirment que l'ordre est de 0,5 par rapport au catalyseur jusqu'à un degré d'avancement correspondant à 0,5 mole d'oxygène absorbé par litre de solution (soit un taux de conversion de l'oléfine d'environ 13 %).

$c = 1/2$

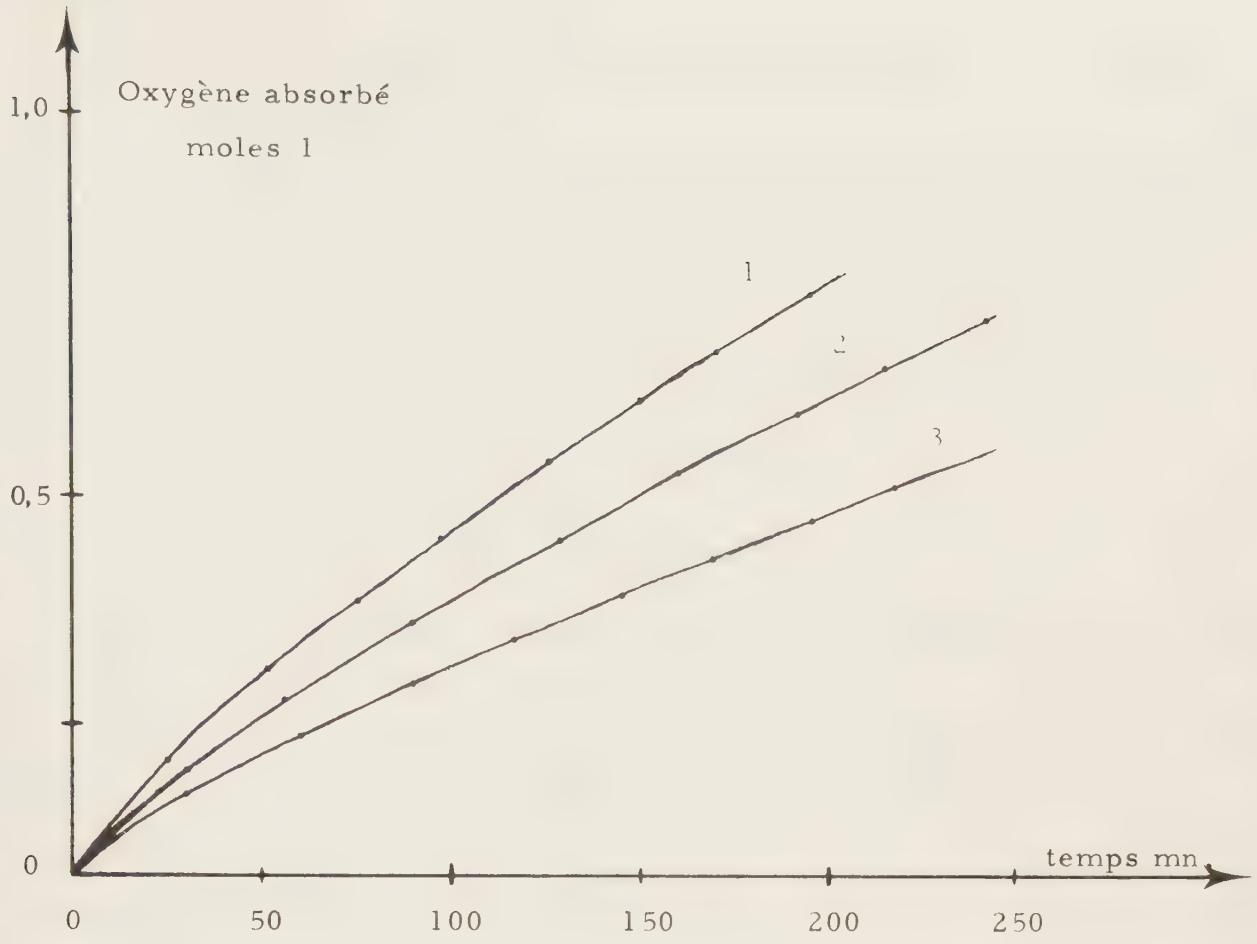


Figure 7

Influence de la concentration en catalyseur sur l'autoxydation du cyclohexène en solution benzénique.

Conditions : $[\text{cyclohexène}]_o$: 3,40 moles/l.

Température : 60° C ;

Initiateur : t.Bu-OOH ($6,5 \cdot 10^{-3}$ mole/l.)

1 - $[Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3]$: $2,00 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

2 - " : $1,00 \cdot 10^{-3}$ "

3 - " : $0,50 \cdot 10^{-3}$ "

2.1.2.2. Ordre partiel de la réaction par rapport au cyclohexène.

Toujours à partir des courbes vitesse-concentration, nous avons calculé l'ordre partiel r de la réaction par rapport au cyclohexène à partir de la pente de la droite représentant la fonction :

$$\log V = f(\log [RH])$$

V : vitesse d'absorption de l'oxygène.

[RH] : concentration en cyclohexène.

La valeur de r a été calculée pour différents degrés d'avancement de la réaction. Cette manière de procéder implique de vérifier que les concentrations des autres produits, apparaissant dans l'équation cinétique globale, sont constantes pour un avancement donné de la réaction.

C'est le cas de l'hydroperoxyde de cyclohexényle comme le montre l'exemple du tableau 6.

[Cyclohexène]$_o$ mole/l.	9,86	6,50	5,26	3,40
[ROOH] mole/l.	0,39	0,38	0,38	0,37

Tableau 6 :

Influence de la concentration du cyclohexène sur la concentration en hydroperoxyde de cyclohexényle pour un avancement donné de la réaction.

Conditions : Avancement de la réaction : 0,5 mole/l. d'oxygène absorbé ;
$[Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3] = 0{,}5 \cdot 10^{-4}$ mole/l - Température : 60° C ;
Initiateur : hydroperoxyde de tertiobutyle ($6{,}5 \cdot 10^{-3}$ mole/l.)

Nous avons noté précédemment que la solubilité du catalyseur dans le milieu, diminue au cours du temps et, pour des concentrations élevées, se traduit par une précipitation . Nous nous sommes donc placés dans des conditions expérimentales pour lesquelles ce phénomène ne puisse pas se produire ($5 \cdot 10^{-4}$ mole/l) de catalyseur .

D'autre part, la mesure de l'ordre partiel de la réaction par rapport au cyclohexène nécessite la connaissance de la concentration en cyclohexène. Compte tenu de la plage des concentrations initiales en cyclohexène, les résultats expérimentaux du dosage chromatographique se sont montrés trop aléatoires ce qui nous a conduit à évaluer les concentrations à partir de la quantité d'oxygène absorbée . Nous avons alors émis l'hypothèse selon laquelle le nombre de moles de cyclohexène consommé est égal au nombre de mole d'oxygène absorbé.

La figure 8 montre les courbes d'absorption de l'oxygène des expériences qui ont servi à cette étude. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau 7.

oxygène absorbé mole/l.	Réactions	1	2	3	4	5	6	ordre partiel r
0	[RH] mole/l.	9,86	8,29	5,26	4,38	3,96	3,40	1,15 ± 0,20
	10^3.V mole/l.	11,06	8,54	6,54	5,54	3,39	3,02	
0,20	[RH]	9,66	8,09	5,06	4,18	3,76	3,20	1,15 ± 0,14
	10^3. V	8,52	6,51	5,03	3,30	2,67	2,37	
0,35	[RH]	9,51	7,94	4,91	4,03	3,61	3,05	1,29 ± 0,11
	10^3. V	9,14	6,47	4,34	3,01	2,32	2,08	
0,50	[RH]	9,36	7,79	4,76	3,88	3,46	2,90	1,28 ± 0,10
	10^3. V	9,26	6,59	4,16	2,96	2,25	2,10	

Tableau 7 :

Ordre partiel de la réaction par rapport au cyclohexène.

Conditions : $[Rh\ Cl\ (P\ Ph_3)_3]$ = 5.10^{-4} mole/l ; température : 60° C ;

initiateur : hydroperoxyde de tertiobutyle ($6,5.10^{-3}$ mole/l).

Cependant, il faut remarquer que si une absorption de 0,5 m./l. d'oxygène représente un taux de conversion en oléfine de l'ordre de 5 % dans le cyclohexène pur (9,86 mole/l.) , ce taux de conversion devient environ 15 % lorsque l'oléfine est diluée à une concentration de 3,40 mole/l.. Cette diffé-

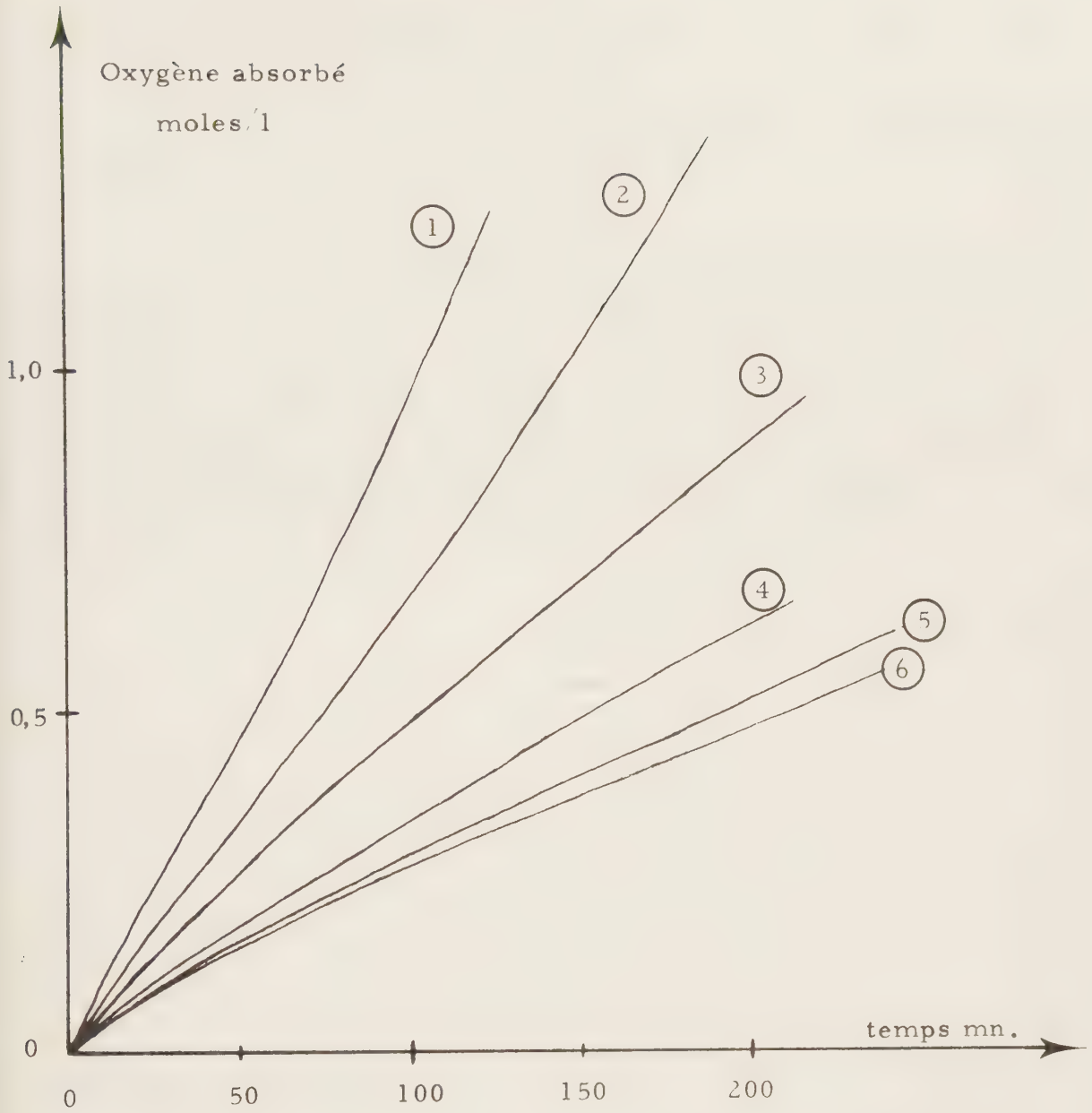


Figure 8

Influence de la concentration en oléfine
sur l'autoxydation catalytique du cyclohexène.

Conditions : $[Rh\ Cl\ (P\ Ph_3)_3]$: $5 . 10^{-4}$ mole/l. ; Température : 60°C
Initiateur : t. Bu-OOH ($6,5 . 10^{-3}$ mole/l.)

1 - [cyclohexène]$_o$: 9,86 moles/l.
2 - " : 8,26 "
3 - " : 5,26 "
4 - " : 4,38 "
5 - " : 3,96 "
6 - " : 3,40 "

rence de taux de conversion, accompagnée de l'augmentation du temps de réaction (65 à 212 mn.) amène, dans le cas des solutions les plus diluées, une importance accrue des réactions secondaires et de leur effet inhibiteur sur la réaction d'autoxydation.

Expérimentalement, il en résulte une augmentation de l'ordre partiel de la réaction.

D'après les résultats du tableau 7 et les remarques que nous venons de faire, on peut admettre que l'ordre partiel de la réaction r par rapport au cyclohexène est très voisin de 1, et l'on prendra :

$$r = 1$$

2.1.2.3. Ordre partiel de la réaction par rapport à l'hydroperoxyde de cyclohexényle.

2.1.2.3.1. En cours de réaction.

La méthode de détermination de l'ordre h consiste, en un instant donné de l'autoxydation, à ajouter une quantité connue d'hydroperoxyde de cyclohexényle et à mesurer les vitesses d'absorption de l'oxygène avant et après cette addition.

Si l'on prend l'indice 1 et 2 pour caractériser respectivement les variables avant et après l'addition d'hydroperoxyde, le calcul de h s'effectue d'après la formule(2.14) conforme aux hypothèses émises précédemment.

$$h = \frac{\log \frac{V_2}{V_1}}{\log \frac{[ROOH]_2}{[ROOH]_1}} \qquad (2.14)$$

Ces calculs ont été faits pour des conditions réactionnelles variées et les résultats présentés dans le tableau 8.

La valeur moyenne des ordres partiels de la réaction par rapport à l'hydroperoxyde de cyclohexényle est 0, 51 dans un domaine des taux de conversion en oléfine de 5 - 8 % , nous avons donc retenu pour valeur de h :

$$h = 1/2$$

2.1.2.3.2. En début de réaction.

Nous avons remarqué, lors de l'étude préliminaire, que la période d'induction parfois observée dans l'autoxydation pouvait être liée à la présence de traces d'hydroperoxyde dans le milieu.

Afin d'expliquer cela et de mieux comprendre la nature de l'interaction entre l'hydroperoxyde et le catalyseur, il nous a semblé intéressant de vérifier que l'ordre partiel , par rapport à l'hydroperoxyde était également de 0, 5 en début de réaction.

Expériences	①	②	③
$[Cyclohexène]_o$ mole/l	3,45	3,96	4,95
$[Rh\ Cl\ (P\ Ph_3)_3] \times 10^3$ mole/l	1,00	1,00	0,505
[Initiateur] (1) $\times 10^3$ mole/l	9,75	6,15	6,04
Avancement de la réaction O_2 m/l.	0,28	0,29	0,26
Temps de réaction à l'instant de l'addition mn.	110	95	75
Hydroperoxyde de cyclohexényle ajouté (2) 10^3 mole	8,40	8,57	8,57
$[ROOH]_1$ mole/l.	0,225	0,238	0,224
$[ROOH]_2$ (3) mole/l.	0,370	0,386	0,371
$V_1 \times 10^3$ mole/l. mn.	2,18	2,89	3,03
V_2 (3) $\times 10^3$ mole/l. mn.	2,91	3,56	3,95
ordre partiel h.	0,58	0,43	0,53

Tableau 8 :

Calcul de l'ordre partiel de la réaction par rapport à l'hydroperoxyde de cyclohexényle.

Conditions : Température : 60° C ; Solvant : benzène ;
Les autres conditions sont précisées dans le tableau.

(1) Hydroperoxyde de cyclohexényle ;

(2) Pureté : 90 % en poids ;

(3) Valeurs tenant compte des variations de volume de la solution réactionnelle, dûes au prélèvement d'échantillonset à l'addition d'hydroperoxyde.

La figure 9 montre les courbes d'absorption de l'oxygène en fonction du temps pour des quantités initiales croissantes en hydroperoxyde de cyclohexényle.

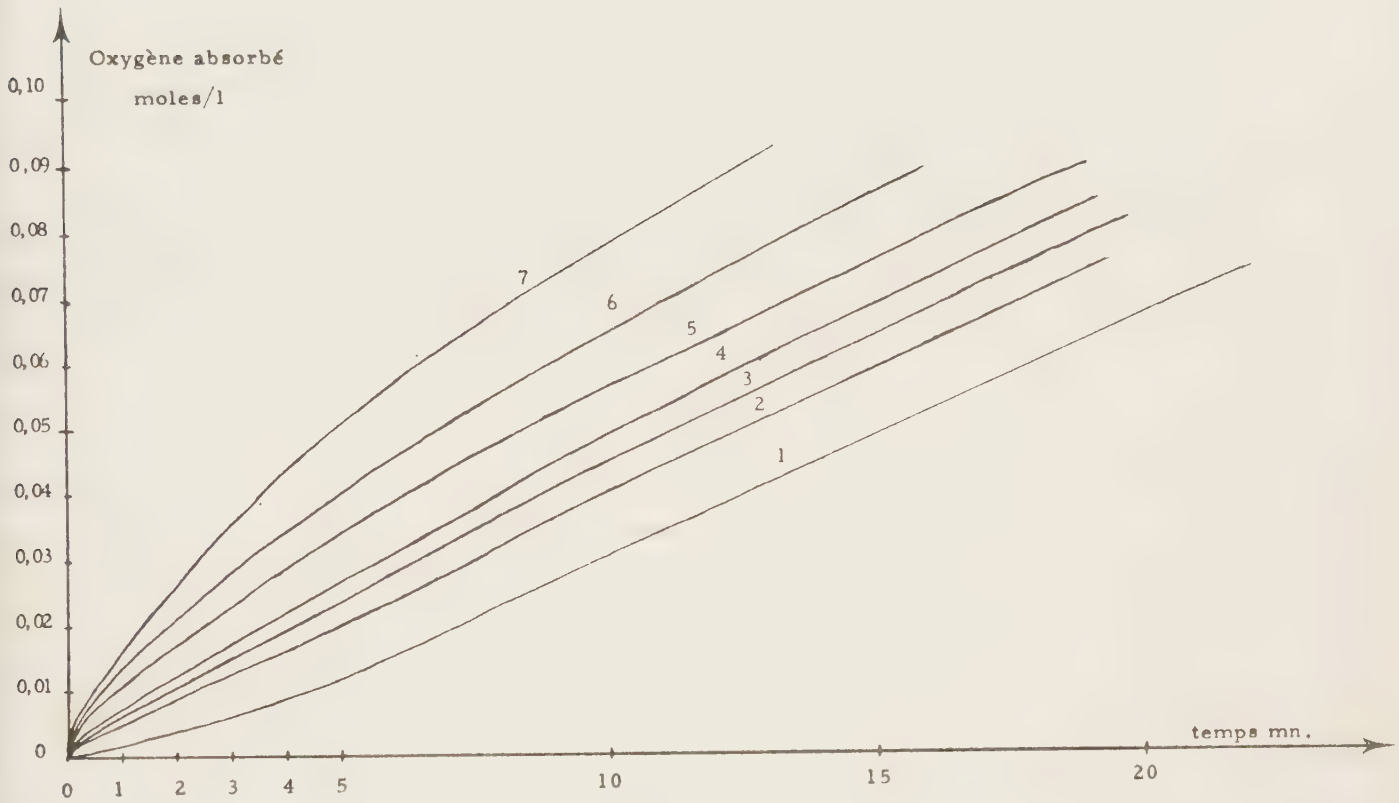


Figure 9

Influence de quantités initiales d'hydroperoxyde de cyclohexényle sur l'autoxydation catalytique du cyclohexène.

Conditions : $[\text{cyclohexène}]_o$: 3,96 moles/l. en solution dans le benzène (solutions traitées par Al Li H_4) ; $[Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3]$: 8,67 . 10^{-4} m/l.

Température : 60° C

Concentrations initiales en hydroperoxyde de cyclohexényle (en mole/l x 10^3)

(1): 0 ; (2): 3,6 ; (3): 8,9 ; (4): 14,9 ; (5): 23,0 ; (6): 49,7 ; (7): 111,2.

L'établissement de l'odre partiel de la réaction par rapport à l'hydroperoxyde n'a pas été possible, à cause de la rapidité de la réaction qui ne pouvait être suivie avec précision par les méthodes expérimentales habituelles.

Cependant, l'analyse du début des courbes (entre 0 et 2 mn) révèle que la vitesse d'absorption de l'oxygène est plus grande au départ de la réaction.

Si l'on se réfère à l'équation cinétique de la vitesse globale (2.15)établie, au chapitre suivant, à la suite du calcul des divers ordres partiels , il apparaît qu'en début de réaction la vitesse globale devrait être uniquement proportionnelle à la racine carrée de la concentration en hydroperoxyde puisque pour de faibles taux de conversion la concentration en cyclohexène peut être considérée comme constante.

Cette vitesse devrait donc s'accroître à mesure que la réaction progresse. Or, le contraire est observé, ce qui met en doute la validité de l'équation cinétique en début de réaction.

2.1.3. Discussion sur l'autoxydation du cyclohexène catalysée par $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$.

Le regroupement des mesures des ordres partiels de la réaction par rapport aux divers réactifs, permet de formuler une expression cinétique complète pour l'autoxydation catalytique du cyclohexène.

$$V = k\,.\,[RH].[C]^{1/2}.\,[ROOH]^{1/2} \qquad (2.15)$$

Dans laquelle :

V : vitesse d'absorption de l'oxygène moléculaire.

k : constante de vitesse globale de la réaction.

[RH] : concentration du cyclohexène.

[C] : concentration du complexe $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$.

[ROOH] : concentration de l'hydroperoxyde de cyclohexényle.

D'après les calculs qui ont permis l'établissement de l'expression (2.15), celle-ci est vérifiée pour des taux de conversion en oléfine compris environ entre 1 et 15 %.

Pour des taux plus élevés, le changement de la formulation cinétique , peut être dûe à l'importance croissante des réactions secondaires, ou à des phénomènes de solubilité du catalyseur dans le milieu.

Pour les très faibles taux de conversion compris entre 0 et 1 %, nous avons déjà montré que l'on pouvait mettre en doute la validité de l'équation(2.15). Il semblerait qu'une modification du complexe métallique engendre très rapidement une nouvelle espèce catalytique apparemment moins active.

Il n'en demeure pas moins que l'expression (2.15) doit représenter le véritable phénomène de base de l'action catalytique dans l'autoxydation du cyclohexène.

2.1.3.1. Détermination de la constante de vitesse globale.

La validité de la loi de vitesse (2-15) dépend de la constance réelle de k.

Nous avons entrepris sa détermination, dans différentes conditions (concentration en catalyseur, avancement de la réaction), à partir des données du tableau 4. Les valeurs de k sont rapportées dans le tableau 9.

Avancement de la réaction exprimée en mole/l. O_2 absorbé	10^2. k l.mole^{-1}. mn.$^{-1}$		
	(1)	(2)	(3)
0,2	8,92	9,56	8,95
0,5	7,17	7,01	6,07
1	6,83	6,50	5,27
1,5	7,22	6,50	5,07

Tableau 9 :

Mesure de la constante de vitesse globale de l'autoxydation du cyclohexène catalysée par Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$

Conditons : Température : 60° C ; [cyclohexène]$_o$: 9,86 mole/l.
[Initiateur]: $6,5.10^{-3}$ mole/l. (hydroperoxyde de tertiobutyle)
[Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$]: en mole/l. -(1) : $2,90.10^{-4}$ -(2) : $5,67.10^{-4}$
-(3) : $2,28.10^{-3}$

La moyenne des mesures ponctuelles de k présentées dans le tableau 9 est de $7,1.10^{-2}$ l. mole^{-1}. mn^{-1} à 60° C. La plupart de ces valeurs se trouvent à l'intérieur d'une zone d'erreur relative de 25 % , ce qui compte tenu de l'étendue du domaine d'expérimentation (catalyseur : $2,9.10^{-4}$ à $2,28.10^{-3}$ mole/l) ; taux de conversion de l'oléfine environ : 2 à 15 % est tout à fait satisfaisant.

2.1.3.2. Proposition de mécanisme.

Lors du calcul de l'énergie d'activation globale de l'autoxydation catalysée par Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ (page 22), nous avons émis l'hypothèse que le catalyseur n'intervenait qu'au niveau de l'initiation des radicaux.

En reprenant cette hypothèse, l'expression générale de la vitesse d'autoxydation des oléfines (2.10) devient :

$$V = k'.[RH].(v_i)^{1/2} \qquad (2.16)$$

[RH] : concentration en oléfine

v_i : vitesse d'initiation des radicaux

Si l'on applique l'expression (2.16) au cas du cyclohexène et qu'on la compare à l'équation (2.15) , on peut en déduire :

$$v_i = k''[C].[ROOH] \qquad (2.17)$$

L'expression de v_i est alors formellement identique à celle de la vitesse de décomposition catalytique des hydroperoxydes par le mécanisme d'Haber-Weiss (48, 49) et, en accord avec l'hypothèse de KURKOV (33).

Ce mécanisme de transfert monoélectronique par oxydo-réduction du métal catalyseur est généralement décrit par les équations suivantes (42).

$$ROOH + M^{n+} \xrightarrow{k_1} RO\cdot + M^{(n+1)+} + OH^-$$

$$ROOH + M^{n+1} \xrightarrow{k_2} ROO\cdot + M^{n+} + H^+$$

où M^{n+} est le métal du catalyseur à la valence n qui correspond , dans notre cas, au rhodium I.

En fait, dans notre étude, c'est-à-dire en milieu non aqueux, l'apparition d'ions dans le milieu est moins vraisemblable et il paraît plus logique d'écrire :

$$ROOH + M^{n+} \xrightarrow{k_1} RO\cdot + M^{(n+1)+}\!\!-\!\!OH \qquad (2.18)$$

$$ROOH + M^{(n+1)+}\!\!-\!\!OH \xrightarrow{k_2} ROO\cdot + M^{n+} + H_2O \qquad (2.19)$$

Lorsqu'on atteint l'équilibre entre les différentes espèces catalytiques :

$$k_1 . [M^{n+}] = k_2 . [M^{(n+1)+} \underline{\quad} OH]$$

et avec $[C] = [M^{n+}] + [M^{(n+1)+} \underline{\quad} OH]$ on obtient :

$$\frac{-d[ROOH]}{dt} = 2 . \frac{k_1 k_2}{k_1 + k_2} . [C] . [ROOH] \qquad (2.20)$$

Chaque molécule d'hydroperoxyde décomposée engendre un radical susceptible d'intervenir directement dans les étapes de propagation de la chaîne radicalaire, on a donc :

$$v_i = \frac{-d[ROOH]}{dt}$$

Il est alors possible , dès à présent, de proposer pour l'autoxydation du cyclohexène catalysée par Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ un schéma réactionnel que vérifient les résultats cinétiques obtenus.

Le mécanisme d'absorption de l'oxygène moléculaire est d'origine radicalaire et met en jeu la même étape de propagation que pour l'autoxydation non catalytique du cyclohexène :

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow ROO\cdot$$

$$ROO\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot$$

La catalyseur intervient dans la réaction, comme initiateur de radicaux, par son action sur l'hydroperoxyde de cyclohexényle selon un mécanisme de type Haber-Weiss.

Afin de vérifier cette hypothèse et d'obtenir de nouvelles données pouvant élucider le comportement du catalyseur en début de réaction, il nous a paru essentiel d'entreprendre l'étude de l'action du complexe Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ sur l'hydroperoxyde de cyclohexényle.

Nous verrons ainsi qu'il est nécessaire d'envisager un mécanisme catalytique plus élaboré tenant compte d'une part des résultats acquis jusqu'à présent et d'autre part du comportement particulier du catalyseur en début de réaction que va mettre en relief l'étude suivante.

2.2. DECOMPOSITION DE L'HYDROPEROXYDE DE CYCLOHEXENYLE CATALYSEE PAR $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$

L'étude cinétique de l'autoxydation du cyclohexène catalysée par $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$ a mis en évidence l'importance que pourrait avoir l'action du catalyseur sur l'hydroperoxyde.

Le but de l'étude de la décomposition de l'hydroperoxyde est d'une part de vérifier la validité du mécanisme proposé pour l'autoxydation et d'autre part de mieux connaître le rôle du catalyseur, en particulier en début de réaction.

Dans un premier temps, nous avons identifié les produits de la décomposition, puis abordé son étude cinétique. Par la suite, nous avons établi l'aspect radicalaire de la décomposition et identifié les divers radicaux présents dans le milieu.

2.2.1. Produits de la décomposition.

Nous avons vérifié, au préalable, que dans nos conditions (température : 50° C et solution benzénique), la décomposition thermique de l'hydroperoxyde de cyclohexényle est pratiquement nulle, ce qui est en accord avec la littérature (50).

En présence de $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$, l'hydroperoxyde de cyclohexényle en solution dans le benzène, se décompose pour donner les produits suivants :

- cyclohexène-2-ol-1
- cyclohexène-2-one-1
- oxygène
- eau
- produits lourds.

Comme dans le cas de l'autoxydation catalytique du cyclohexène, on appelle " produits lourds " les produits qui n'apparaissent pas lors de l

chromatographie en phase gazeuse des principaux produits de la réaction. En outre, l'analyse iodométrique permet de détecter parmi ceux-ci la présence de peroxyde de dialcoyle.

Un exemple de la répartition pondérale de ces produits est donné dans le tableau 10 à partir de la réaction décrite figure 10.

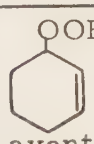
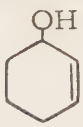
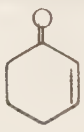
Produits	 ayant réagi			O_2	H_2O	autres
% poids*	54,4	18,3	33,3	7,8	5,7	34,9

Tableau 10 :

Répartition des produits de la décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexé-nyle catalysée par Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$

Conditions : $[ROOH]_o$: 0,182 mole/l (pureté 94 % poids) ;
solvants : benzène ; Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$: $3,62.10^{-3}$ mole/l ;
Température : 50° C ; Temps de réaction : 4 heures ;

* % poids par rapport à l'hydroperoxyde de départ.

A priori, la nature de produits de la réaction, et en particulier la présence parmi ceux-ci d'oxygène (pouvant provenir de la recombinaison de radicaux peroxydiques) semble en faveur d'un mécanisme de décomposition radicalaire. On remarque cependant la présence d'une quantité importante de produits lourds comme le montre l'importance du pourcentage molaire des noyaux cyclohexéniques non dosés, dans la figure 10. De plus, nous avons vérifié l'absence de diphényle résultant de la recombinaison de radicaux benzéniques ce qui exclut une éventuelle attaque radicalaire du solvant.

La décomposition de l'hydroperoxyde ainsi que l'apparition des produits de la réaction suivent l'évolution particulière représentée à la figure 10 : en effet, on peut distinguer deux domaines de vitesse au cours de la décomposition ; au début, une vitesse très élevée qui s'amortit rapidement pour devenir considérablement plus faible.

Nous avons vérifié le caractère général de ce phénomène en l'étudiant dans des conditions expérimentales différentes (figure 11).

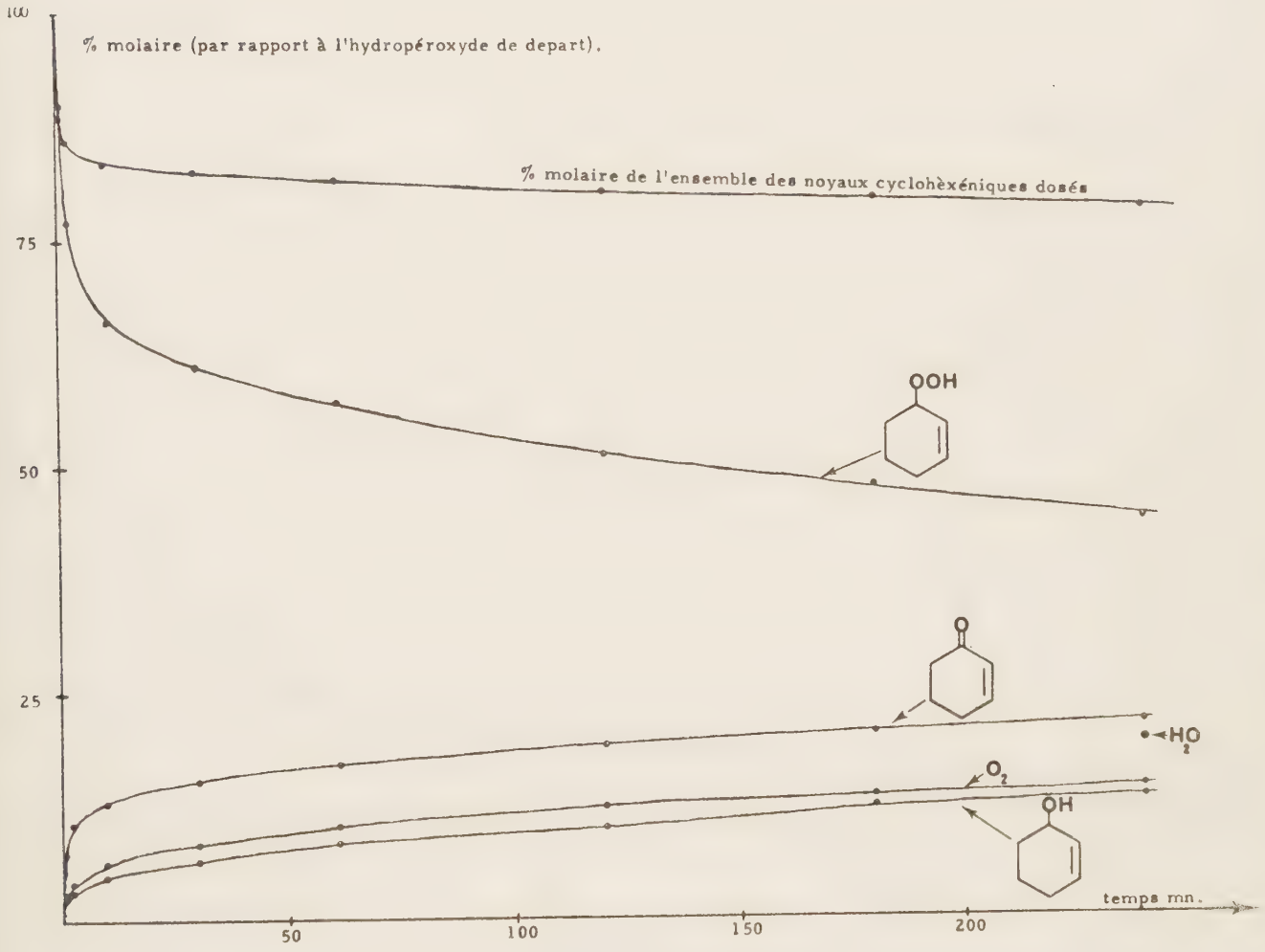


Figure 10

Décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle catalysée par $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$

Conditions : $[\text{hydroperoxyde}]_o$: 0,182 mole/l ;

$[Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3]$: $3,62 \cdot 10^{-3}$ mole/l.

Température : 50° C ; Solvant : benzène.

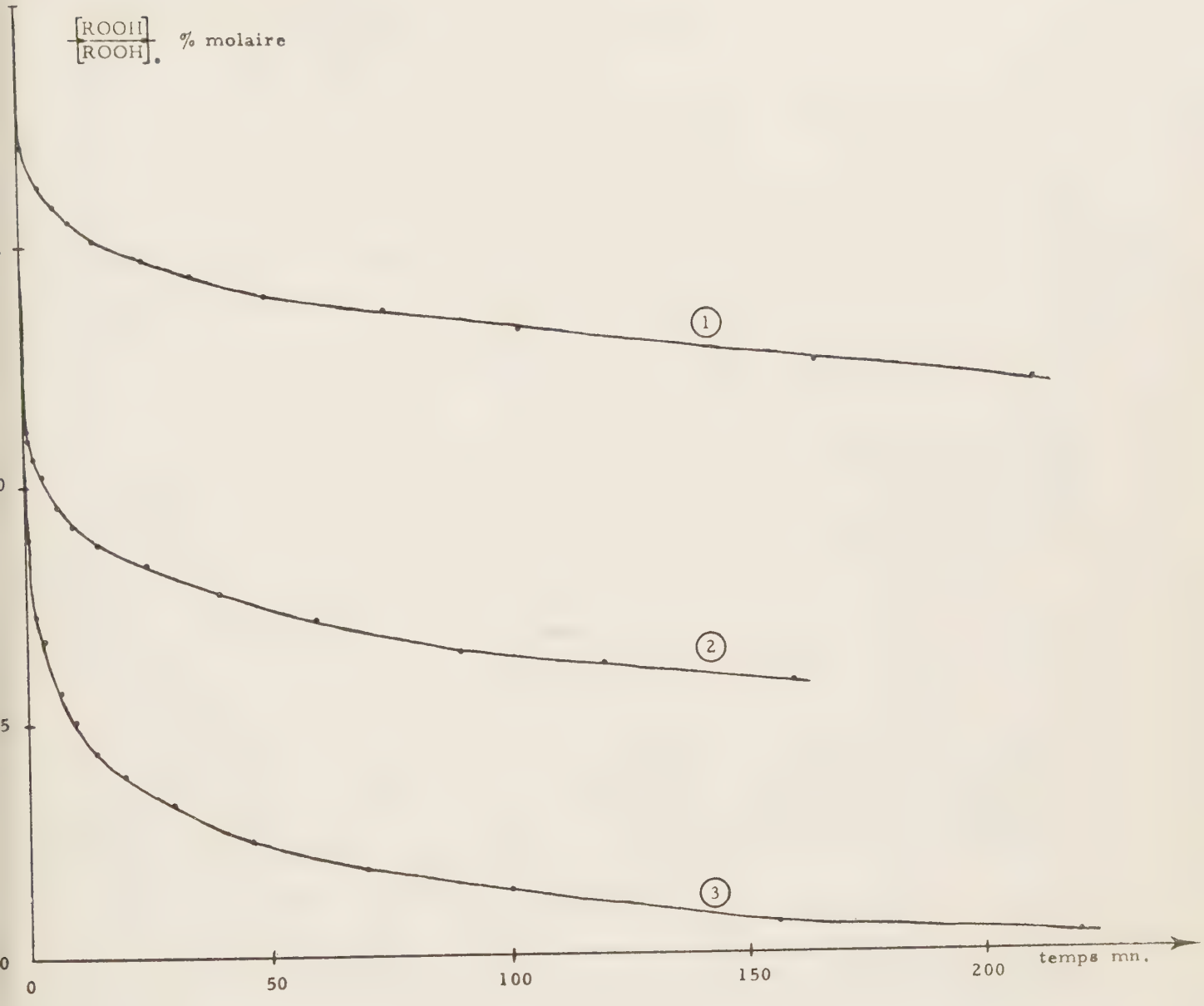


Figure 11

Décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle catalysée par $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$

Conditions : $[Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3]$: $2,42 \cdot 10^{-3}$ mole/l. ; Solvant : benzène

- 1 - Température : 40° C ; $[hydroperoxyde]_o$: 0,350 mole/l.
- 2 - " : 15° C ; " : 0,035 "
- 3 - " : 40° C ; " : 0,035 "

2.2.2. Cinétique de la décomposition.

Les résultats cinétiques de l'autoxydation du cyclohexène (page 41) permettent de supposer que la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde s'écrit :

$$\frac{-\,d\,[ROOH]}{dt} = k.[ROOH].[C]$$

Si l'on considère la concentration $[C]$ du catalyseur constante au cours du temps, l'intégration de cette équation montre que le logarithme de la concentration ROOH de l'hydroperoxyde est une fonction linéaire du temps

$$L_n \frac{[ROOH]}{[ROOH]_o} = -\,k.[C]\ .\ t \qquad (2.21)$$

Les résultats de la décomposition de l'hydroperoxyde rapportés figures 10 et 11 ne vérifient pas cette équation comme le montrent les deux exemples de la figure 12. Par ailleurs, aucune autre loi cinétique simple ne correspond à ce type de décomposition.

Ce résultat remettrait donc en question l'hypothèse que nous avons formulée quant au mécanisme d'Haber-Weiss tel qu'il a été envisagé précédemment.

Toutefois, on observe dans la figure 12, après une certaine période de réaction que le logarithme de la concentration en hydroperoxyde devient une fonction linéaire du temps.

Ce phénomène doit être vraissemblablement lié à un changement d'activité du catalyseur ce que laissait préssentir l'observation de vitesses anormalement grandes aux temps initiaux de la réaction lors de l'autoxydation du cyclohexène.

Il n'est toutefois pas exclu qu'un mécanisme de type Haber-Weiss plus élaboré puisse rendre compte à la fois des résultats cinétiques de l'autoxydation du cyclohexène et de la décomposition particulière de l'hydroperoxyde de cyclohexényle.

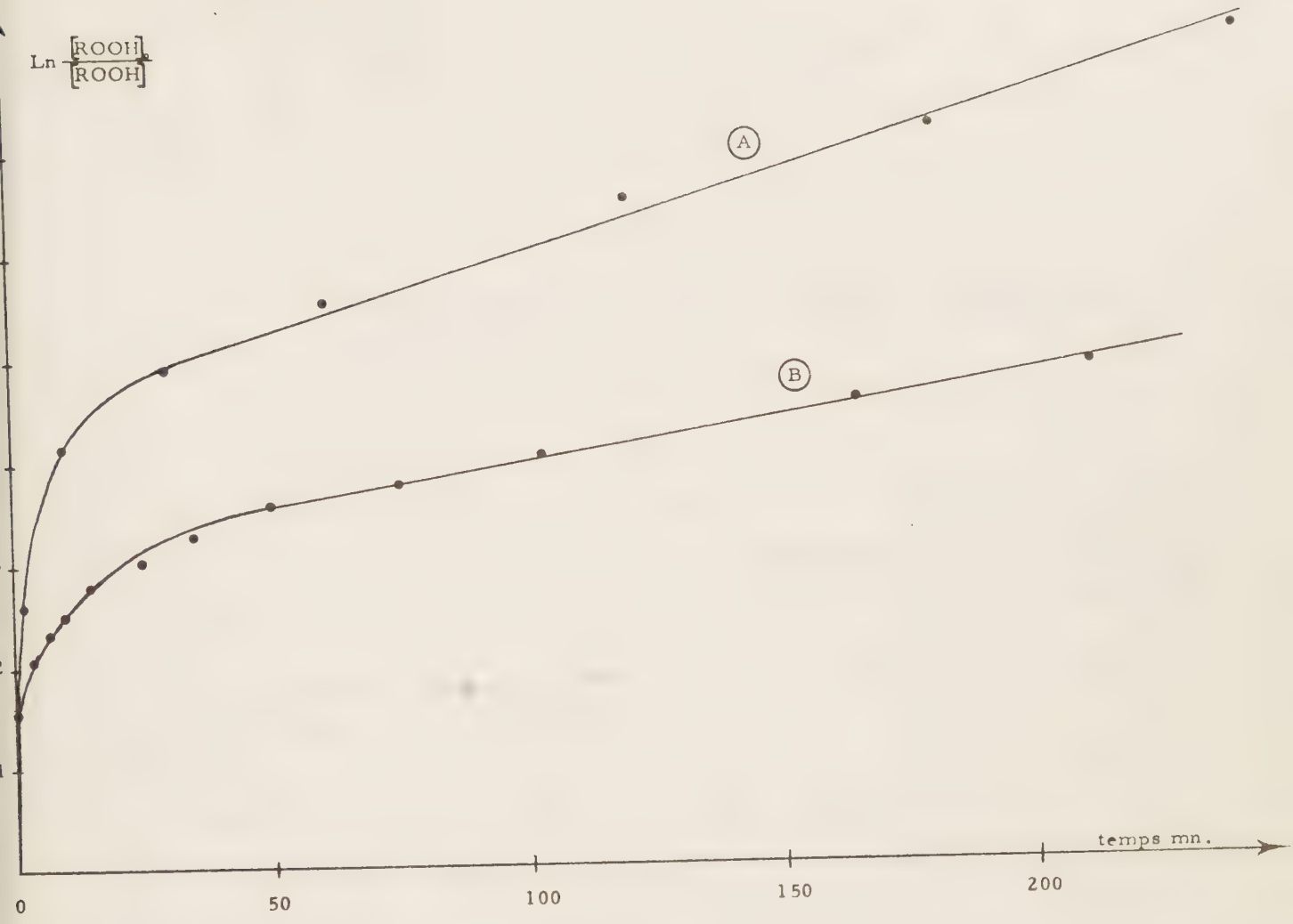


Figure 12

Cinétique de la décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle catalysée par Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ (dans le benzène)

- A : [hydroperoxyde]$_o$: 0,182 mole/l ; [Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$]: 3,62 . 10^{-3} mole/l. T : 50° C.
- B : [hydroperoxyde]$_o$: 0,350 mole/l. ; [Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$]: 2,42 . 10^{-3} " T : 40° C.

Pour cela, il convient de vérifier en premier lieu si l'on se trouve dans les conditions d'application d'un mécanisme de transfert mono-électronique par oxydoréduction du métal, c'est-à-dire si la décomposition de l'hydroperoxyde est radicalaire et s'il apparaît dans le milieu des radicaux de type RO· et ROO· .

Par la suite, si ces conditions sont remplies, il importera de connaître la cause de la modification du mécanisme d'Haber-Weiss dans une forme simple tel que nous l'avons envisagé page 41 .

2.2.3. Aspect radicalaire de la décomposition catalytique de l'hydroperoxyde.

En vue de révéler les différents aspects radicalaires que pouvait prendre la décomposition catalytique de l'hydroperoxyde de cyclohexényle, nous avons été conduits à étudier l'action d'inhibiteurs sur cette décomposition.

Une telle étude peut nous renseigner sur les deux types de mécanismes intervenant dans le milieu :

- mécanisme de décomposition radicalaire en chaîne,
- mécansime de décomposition moléculaire (par voie non radicalaire).

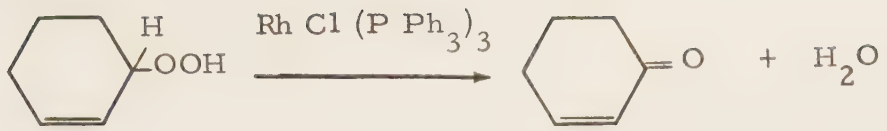
1) Mécanisme de décomposition radicalaire en chaîne.

Lors de la décomposition d'un hydroperoxyde, la production de radicaux libres peut induire la décomposition ultérieure de l'hydroperoxyde (51). Dans ce cas, il y a réaction en chaîne et la présence d'un inhibiteur, dans le milieu, ralentit la vitesse de décomposition par piégeage des radicaux propagateurs (52).

On détecte donc la présence d'un tel mécanisme en comparant les vitesses de décomposition de l'hydroperoxyde avec et sans inhibiteur.

2) Mécanisme de décomposition moléculaire.

On entend par mécanisme de décomposition moléculaire, un mécanisme ne s'effectuant pas par voie radicalaire. Celui-ci n'est pas invraisemblable en présence d'un complexe métallique, et l'on pourrait envisager par exemple la réaction catalytique suivante :



Pour mettre en évidence un tel mécanisme, l' inhibiteur doit être choisi, de façon à ce qu'il n'effecte pas, lui-même la décomposition moléculaire de l'hydroperoxyde. C'est le cas des inhibiteurs que nous avons choisis : les N-phényl- α -naphthylamine, et N-phényl- β -naphthylamine (42).

Dans ces conditions, seule une décomposition radicalaire de l'hydroperoxyde entraîne la transformation de l'inhibiteur.

Le processus généralement admis (53 , 54) est celui représenté par les deux équations suivantes :

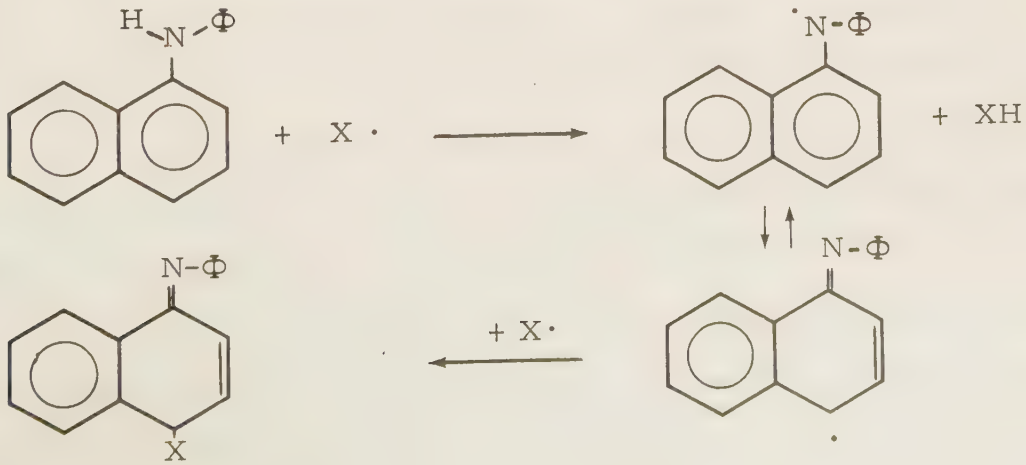
$$In\text{-}H + X\cdot \longrightarrow In\cdot + XH$$

$$In\cdot + X\cdot \longrightarrow In\text{-}X$$

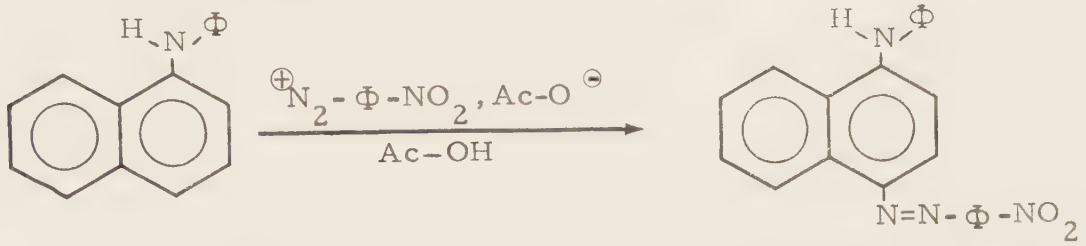
où deux radicaux oxyle ($X\cdot$) sont détruits par une molécule d'inhibiteur (In-H).

Soit $In\text{-}X_1$ la quantité d'inhibiteur transformée, si tout l'hydroperoxyde se décompose selon un mécanisme radicalaire, et $In\text{-}X_2$ la quantité expérimentalement observée, la proportion d'hydroperoxyde se décomposant selon un mécanisme moléculaire serait $(In\text{-}X_1 - In\text{-}X_2) / In\text{-}X_1$.

Dans le cas des N-phényl-naphthylamines utilisées, la mesure de la quantité d'inhibiteur transformée se fonde sur les modifications de propriétés chimiques qu'entraîne l'addition d'un radical :



et seule la N-phényl-naphtylamine pourra former un composé azo avec, par exemple, la p.nitroaniline diazotée (55).



Le composé azo se dosera alors par spectrophotomètrie dans le visible.

3) Résultats.

Les résultats obtenus lors de la décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle par Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ en présence de N-phényl- α -naphthylamine sont présentés figure 13 et mettent en relief les faits suivants :

Il n'y a pas de mécanisme de décomposition radicalaire en chaîne puisqu'il y a superposition des courbes de décomposition de l'hydroperoxyde en présence ou non d'inhibiteur (courbe A, figure 13).

La quantité d'inhibiteur transformée est sensiblement la moitié de celle de l'hydroperoxyde décomposé, et ceci tout au long de la réaction (courbe B, figure 13).

Il n'existe donc pas, dans ce cas, de mécanisme de décomposition moléculaire.

Cette expérience reprise avec la N-phényl- β -naphthylamine donne le même résultat quant à la superposition des courbes en présence ou non de l'inhibiteur ce qui confirme l'absence de décomposition radicalaire en chaîne. Par contre, la consommation d'inhibiteur est plus faible que dans le cas précédent (environ la moitié). Ce résultat ne remet pas en cause les faits acquis précédemment car il est connu que la N-phényl- β -naphthylamine possède des propriétés antioxydantes inférieures à celles de l'isomère - α (56).

On peut ainsi conclure que la décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle par Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ s'effectue selon un mécanisme radicalaire dans lequel chaque molécule d'hydroperoxyde fournit un radical libre.

Il faut noter en outre, que ce mécanisme s'applique aux périodes d'activités différentes de la décomposition, ce qui permettra d'envisager un même type de décomposition tout au long de la réaction.

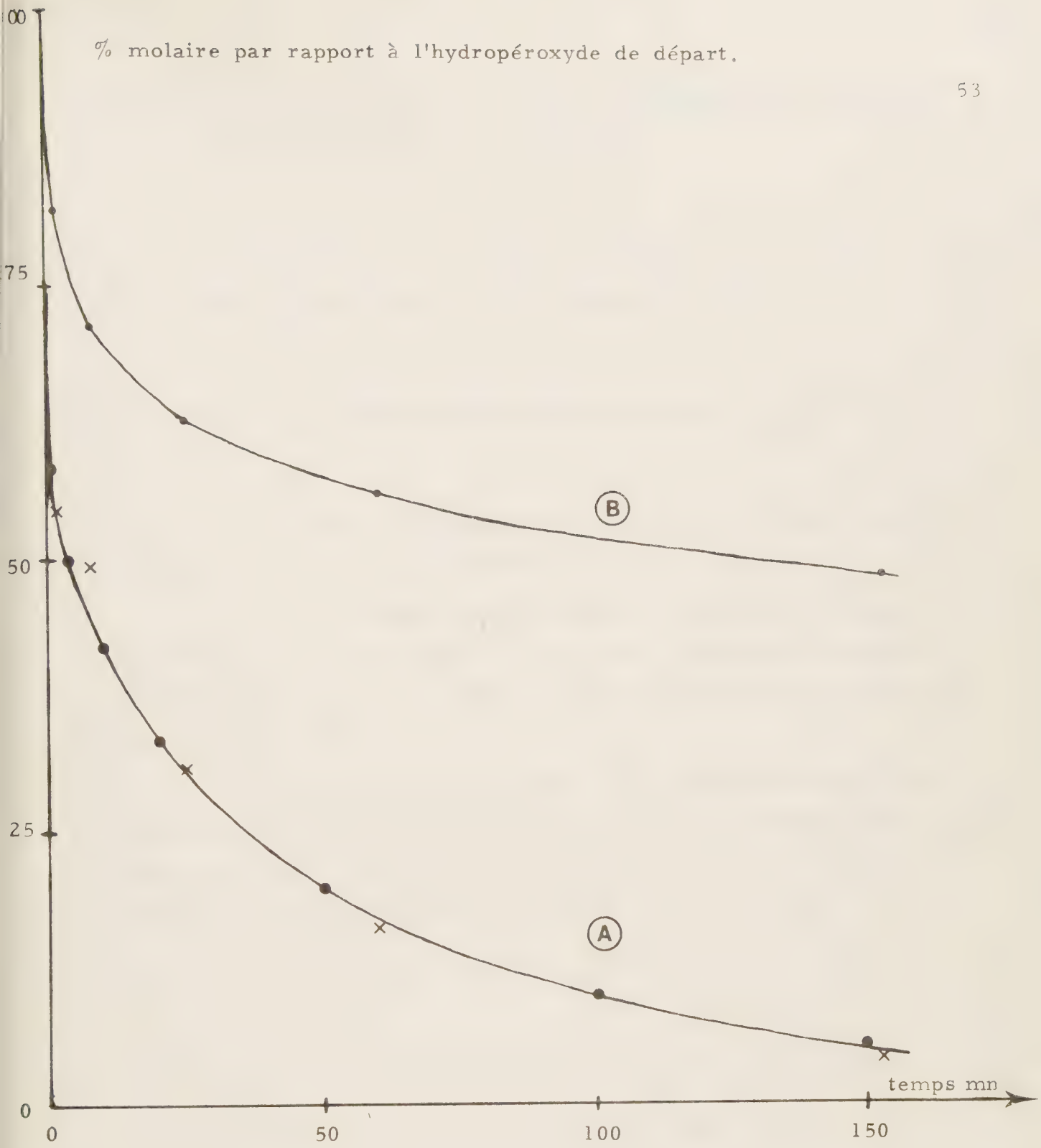


Figure 13

Etude de l'influence de la NΦαN sur la décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle catalysée par Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$

Conditions : $[\text{hydroperxoyde}]_o$: 0,032 mole/l. ; $[Rh\,Cl(PPh_3)_3]$: $2,4.10^{-3}$ mole/l.

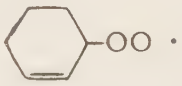
Température : 40° C ; Solvant : benzène.

A - Courbe de décomposition de l'hydroperoxyde : ● en absence d'inhibiteur ; × en présence d'inhibiteur.

B - Courbe de consommation de l'inhibiteur.

2.2.4. Nature des radicaux provenant de la décomposition catalytique de l'hydroperoxyde de cyclohexényle.

L'identification de radicaux, dans le milieu, réactionnel, a pour but de préciser le type de mécanisme catalytique mis en jeu.

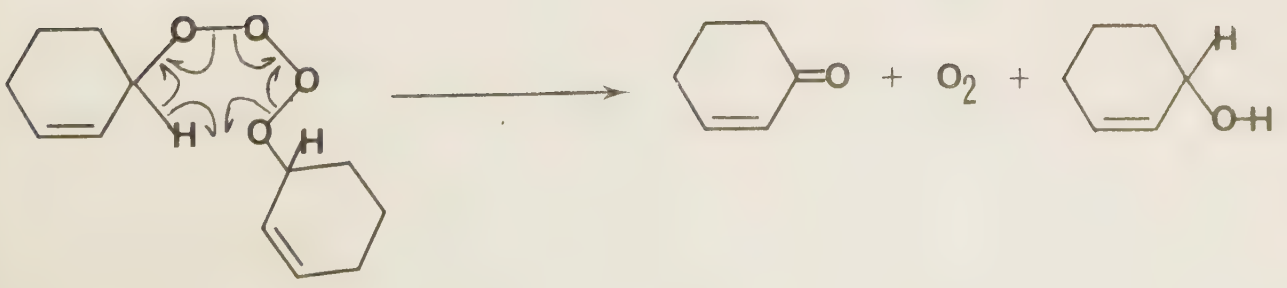
2.2.4.1. Radical cyclohexène-2-peroxyle-1 : 

Ce radical est identifié indirectement à partir de la présence d'oxygène dans les produits de la réaction.

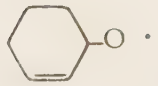
L'aspect uniquement radicalaire du mécanisme précédemment mis en évidence permet d'attribuer la présence de l'oxygène moléculaire à une recombinaison de radicaux plutôt qu'à tout autre décomposition d'origine moléculaire et catalytique.

En effet, selon la littérature (43), la recombinaison de deux radicaux peroxyle conduit à un intermédiaire tétroxyde instable (équation 2.22) qui se décompose avec transfert d'un hydrogène allylique pour donner outre l'oxygène, l'alcool et la cétone cyclohexéniques (équation 2.23).

(2.22)

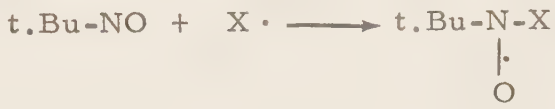


(2.23)

2.2.4.2. Radical cyclohexene-2-oxyle-1. 

Nous avons montré la présence de ce radical par spectroscopie de résonance paramagnétique électronique.

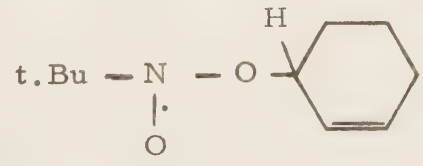
Le radical cyclohexénoxyle n'étant pas stable à la température de réaction (ici température ambiante), nous avons utilisé la technique de piégeage par le méthyl-2-nitroso-2 propane (57 , 58).



Le type de radical ainsi piégé X ·, s'identifie facilement grâce à la valeur de la constante de couplage a_N de l'électron célibataire avec le noyau d'azote (59).

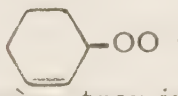
X·	a_N (gauss)
Alkyle	~ 13 - 16
Alcoxyle	~ 27 - 30

La figure 14 montre le spectre R.P.E. correspondant à la décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle par Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$, dans le benzène, en présence de méthyl-2-nitroso-2 propane. Le radical t.butyl-cyclohexénoxyl-nitroxyde (2.24) apparaît avec une constante



(2.24)

de couplage a_N = 27,4 gauss. Comme dans le cas du groupement butoxyle secondaire (60), l'hydrogène en position γ de l'azote ne provoque pas de structures hyperfines des raies.

Le radical peroxyle () conduit , en présence de méthyl-2-nitroso-2-propane , à une espèce trop instable pour être observée et ainsi, on n'a en aucun cas des difficultés dans l'analyse des spectres.

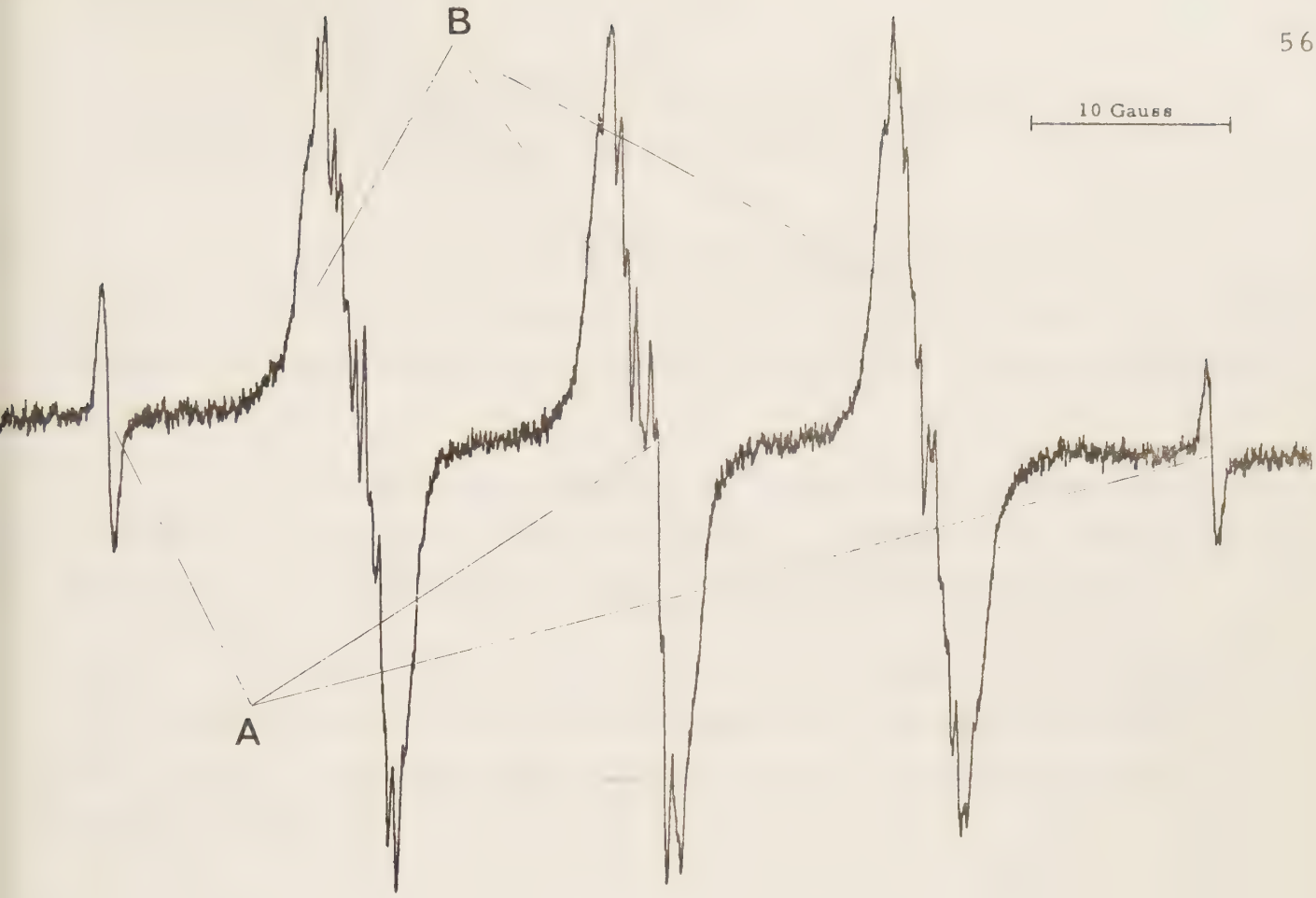


Figure 14

Spectre de R.P.E. enregistré lors d'une décomposition d'hydroperoxyde catalysée par $RhCl(PPh_3)_3$

Conditions : Température ambiante ; Solvant : benzène ; en présence de t.BuNO.

A t.Bu-N(·)-O-C(H)<cyclohexène> ; B : t.Bu-N(·)-t.Bu + t.Bu-N(·)-(alkyl)

2.2.4.3. Autres radicaux.

Dans la figure 14, on observe outre le spectre du radical (2.24) précédent, trois raies centrales représentant la superposition d'au moins deux radicaux nitroxyde.

Un de ces radicaux est le di-t.butyl-nitroxyde,

t.Bu – N(·) – t.Bu $\qquad a_N = 14,6$ gauss

toujours présent dans le milieu, car il résulte de la décomposition du méthyl-2 nitroso-2-propane. Il ne présente pas de structure hyperfine.

L'autre radical possède une constante de couplage $a_N \simeq 14$ gauss, il est donc du type t. butyl-alkyl-nitroxyde avec une structure hyperfine. Ceci prouve que le composé nitroso a piégé un radical porté par le squelette carboné cyclohexénique.

Ce radical peut provenir soit d'un arrachement d'hydrogène, soit de l'addition d'un radical sur une double liaison. Il s'agirait donc, dans ce cas, de radicaux ne provenant pas de la décomposition de l'hydroperoxyde.

Ainsi, nous avons montré qu'il existe lors de la décomposition catalytique de l'hydroperoxyde de cyclohexényle, le même type de radicaux RO · et ROO· qu'il est prévu dans la décomposition avec un mécanisme d'Haber-Weiss.

2.2.5. Nature de l'évolution du catalyseur en cours de réaction.

Les deux conditions permettant de prétendre à une décomposition de type Haber-Weiss ont été vérifiées : d'une part la décomposition radicalaire de l'hydroperoxyde par la seule action du catalyseur et d'autre part la présence de radicaux de type RO · et ROO· dans le milieu. Il convient donc de connaître ce qu'il advient du catalyseur au cours de la réaction.

Du point de vue expérimental, la première période de décomposition rapide se traduit par une augmentation immédiate de la température (1° - 2° C) lorsqu'on injecte de l'hydroperoxyde pur dans la solution benzénique du catalyseur. Simultanément on observe, pour la solution initiale brune, un passage fugace au brun vert, elle prendra par la suite une couleur brun-jaune. Ce qui implique nettement une modification du catalyseur.

Ce changement de la nature du catalyseur a pour seul effet le ralentissement de la vitesse observée de la réaction puisque , par la suite, non seulement elle garde son aspect radicalaire mais les produits formés suivent l'évolution de la décomposition de l'hydroperoxyde (figure 10).

Deux causes peuvent être invoquées pour ce ralentissement :

- ou bien il se produit un équilibre entre le catalyseur et un ou plusieurs produits de la réaction, ce qui se traduit par une inhibition qui n'est jamais totale ;

- ou bien le catalyseur évolue vers une forme moins active, par sa seule action catalytique, tout en gardant le même type de mécanisme pour la décomposition de l'hydroperoxyde.

Pour vérifier l'une ou l'autre de ces hypothèses, nous avons effectué l'expérience décrite dans la figure (15). En ajoutant une certaine quantité de complexe Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ au cours d'une décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle déjà catalysée, on observe le même type de décomposition qu'en début de réaction. Ainsi, les produits formés dans la première partie de la réaction n'ont aucune influence sur l'activité du catalyseur ajouté.

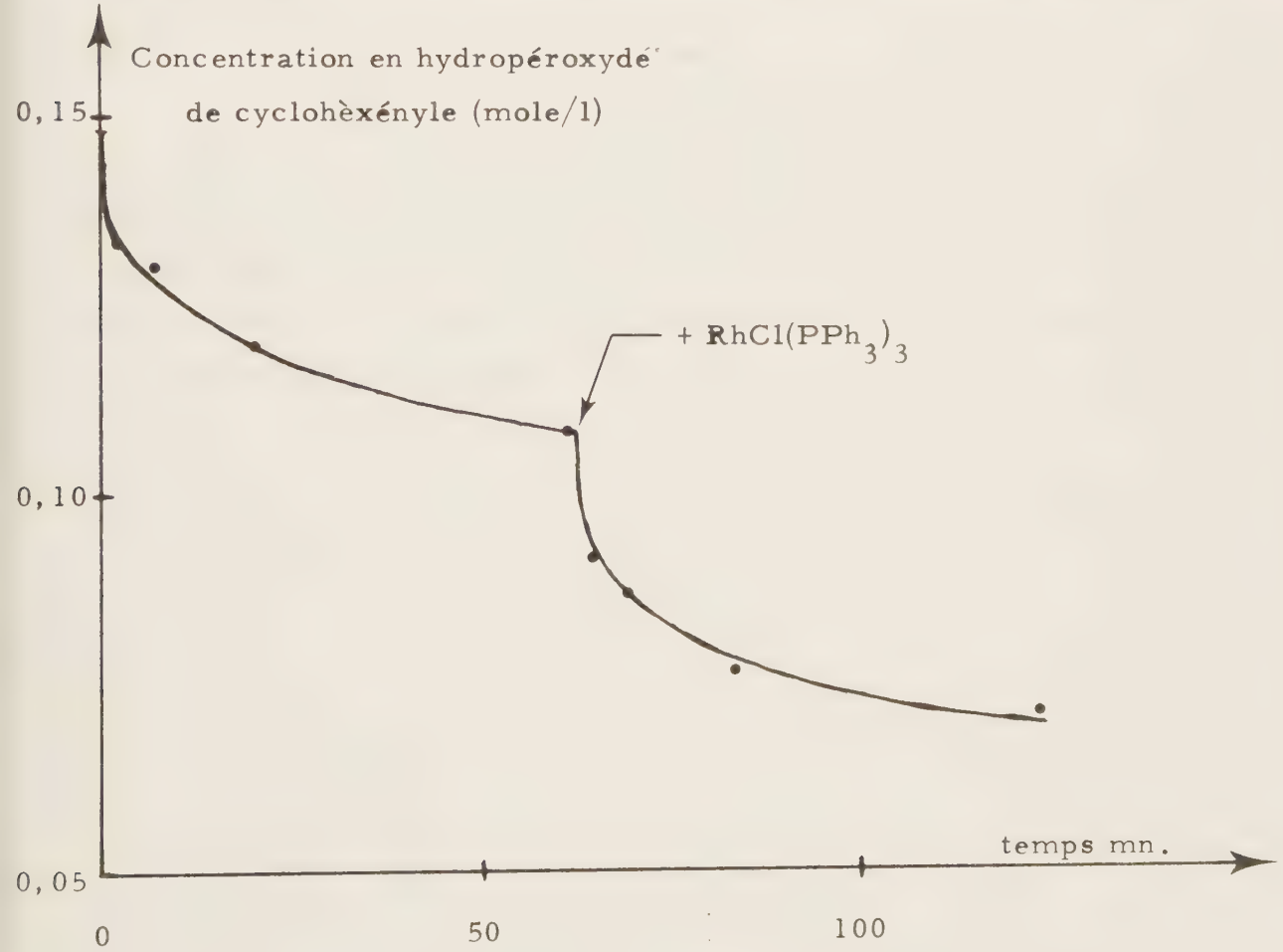


Figure 15

Etude de la nature de l'évolution du catalyseur.

Conditions : [hydroperoxyde]$_o$: 0,148 mole/l. ; [Rh Cl$(P\ Ph_3)_3$]$_o$: $1,95.10^{-3}$ mole/l.
Solvant : benzène ; Température : 40° C

Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ ajouté en cours de réaction : $2,14.10^{-3}$ mole/l.

Cette expérience confirme la deuxième hypothèse selon laquelle le catalyseur évolue vers une forme moins active.

Si le changement d'activité du catalyseur était lié uniquement à la modification de ses ligandes, son influence sur l'hydroperoxyde dans la période très active, se limiterait à quelques cycles catalytiques or, on en calcule une vingtaine pour les 30 premières secondes de la courbe 1, figure 12. Il convient donc d'envisager une modification plus profonde du catalyseur telle que sa valence.

Le mécanisme d'Haber-Weiss que nous avons décrit page 41 implique l'utilisation des valences I et II du rhodium. Il permet d'expliquer la présence des radicaux RO · et ROO · mais pas la cinétique complète de décomposition.

Dans le cadre du même mécanisme et de l'évolution du catalyseur, il est alors possible d'envisager un saut à la valence III du métal ce qui revient globalement à oxyder ce métal. Dans le cadre d'une telle hypothèse, nous verrons qu'il est alors possible d'expliquer l'ensemble des phénomènes observés tant sur le plan de la décomposition de l'hydroperoxyde que sur le plan autoxydation de l'oléfine.

2.3 ETABLISSEMENT D'UN MODELE CINETIQUE POUR LA REACTION CATALYTIQUE

Il nous a semblé possible de rester dans le cadre d'un mécanisme du même type que celui d'Haber-Weiss, tout en expliquant la modification d'activité par son passage à la valence III ; nous proposons le modèle cinétique suivant :

$$Rh^{I} + ROOH \xrightarrow{k_1} Rh^{II}-OH + RO\cdot \qquad (2.25)$$

$$Rh^{II}-OH + ROOH \xrightarrow{k_2} Rh^{I} + RO_2\cdot + H_2O \qquad (2.26)$$

$$Rh^{II}-OH + ROOH \xrightarrow{k_3} Rh^{III}(OH)_2 + RO\cdot \qquad (2.27)$$

$$Rh^{III}-(OH)_2 + ROOH \xrightarrow{k_4} Rh^{II}-OH + RO_2\cdot + H_2O \qquad (2.28)$$

On limitera, dans cette partie, la représentation des ligandes à la seule figuration des groupements hydroxyles nécessaires à l'équilibre stœchiométrique des équations cinétiques.

Dans chacune des trois espèces catalytiques envisagées dans ce modèle, le rhodium présente respectivement les valences I, II et III. Ces espèces se transforment l'une en l'autre en décomposant chaque fois une molécule d'hydroperoxyde.

Afin que ce mocèle soit acceptable, il doit pouvoir vérifier.

- D'une part, la cinétique de décomposition catalytique de l'hydroperoxyde de cyclohexényle.
- D'autre part, les résultats cinétiques bien établis de l'autoxydation du cyclohexène catalysée par $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$.

2.3.1. Expression mathématique du modèle cinétique.

Pour en faciliter l'écriture on pose pour les différentes concentrations des espèces catalytiques et de l'hydroperoxyde :

$$C_1 = [Rh^{I}] \; ; \quad C_2 = [Rh^{II}-OH] \; ; \quad C_3 = [Rh^{III}(OH)_2] \; ; \quad H = [ROOH]$$

Dans ces conditions, on a :

$$\left.\begin{aligned} -\frac{dH}{dt} &= H.(k_1.C_1 + (k_2 + k_3).C_2 + k_4.C_3) \\ \frac{dC_1}{dt} &= H.(k_2.C_2 - k_1.C_1) \\ \frac{dC_2}{dt} &= H.(k_1.C_1 - (k_2 + k_3).C_2 + k_4.C_3) \\ \frac{dC_3}{dt} &= H.(k_3.C_2 - k_4.C_3) \end{aligned}\right\} \quad (2.29)$$

Calculons ce que devient l'expression de la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde -dH/dt lorsqu'on atteint un régime stationnaire pour les trois espèces catalytiques :
Pour l'état stationnaire :

$$\frac{d\,C_1}{dt} = \frac{dC_2}{dt} = \frac{dC_3}{dt} = 0$$

d'où l'on déduit les égalités :

$$k_2.C_2 = k_1.C_1 \; ; \quad k_3.C_2 = k_4.C_3 \qquad (2.30)$$

et :

$$-\frac{dH}{dt} = 2.\,H\,.\,(k_2 + k_3)\,.\,C_2 \qquad (2.31)$$

Appelons C la concentration initiale du complexe $Rh\,Cl(PPh_3)_3$ qui est à l'origine des trois espèces présentes dans le milieu

$$C = C_1 + C_2 + C_3 \qquad (2.32)$$

A partir des équations (2.29) à (2.31), on trouve l'expression finale (2.33)

$$\frac{-dH}{dt} = k\,.\,H\,.\,C \quad (2.33) \; ; \text{ avec } k = 2\,.\,\frac{k_2 + k_3}{1 + \frac{k_2}{k_1} + \frac{k_3}{k_4}} \qquad (2.34)$$

Avec les conventions habituelles d'écriture (2. 33) s'écrit :

$$-\frac{d[ROOH]}{dt} = k\,.[C].[ROOH] \qquad (2.35)$$

Cette équation de vitesse n'étant valable que lorsque les différentes espèces catalytiques du modèle ont atteint l'état stationnaire.

2. 3. 2. Modèle cinétique de la décomposition catalytique de l'hydroperoxyde.

Il convient ici de vérifier si le modèle proposé, permet de rendre compte des résultats expérimentaux de la décomposition catalytique de l'hydroperoxyde de cyclohexényle. Plusieurs facteurs semblent accréditer notre modèle.

1) L'intégration de la loi de vitesse (2. 35) conduit à une propotionnalité entre le logarithme de la concentration en hydroperoxyde et le temps. Ceci est en effet observé (figure 13) à partir d'un temps de réaction variant entre 30 et 50 mn. ce qui implique que les différentes espèces catalytiques atteignent l'état stationnaire après cet intervalle de temps.

2) La programmation du modèle cinétique sur ordinateur digital , nous a permis de vérifier que ce modèle pouvait reproduire une courbe de décomposition expérimentale (figure 16).

On a ainsi pu en déduire les différentes valeurs des constantes de vitesse :

k_1 = 226 1/mole. mn (à 40° C dans ΦH)

k_2 = 254 "

k_3 = 60,6 "

k_4 = 0,607 "

A partir de ces valeurs , il est possible de déterminer la constante de vitesse globale de l'équation (2. 35) d'après la formule (2. 34), on trouve :

k (calculé) = 6,17 1/mole . mn.

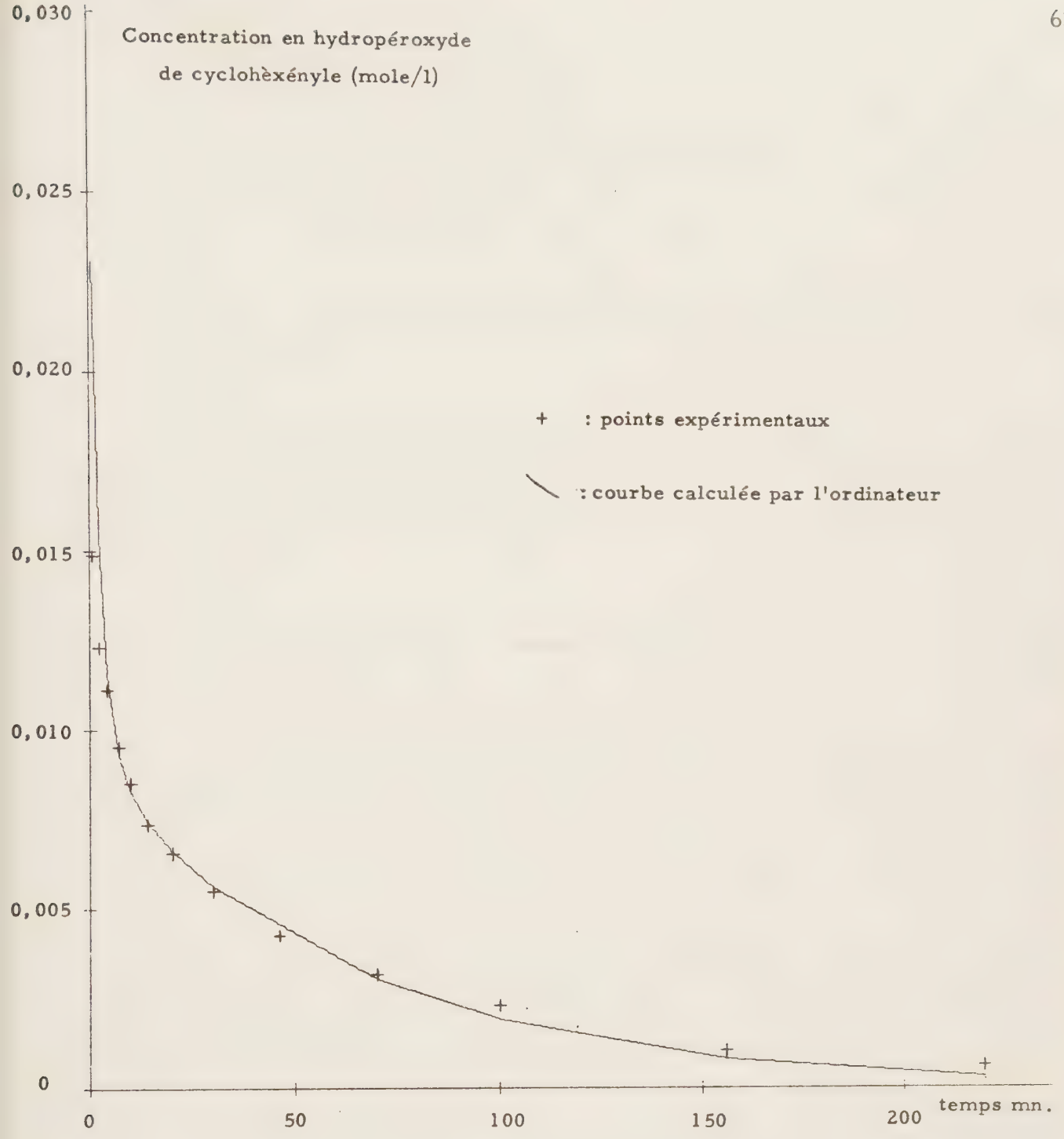


Figure 16

Décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle catalysée par Rh Cl(P Ph_3)$_3$ - Comparaison entre points expérimentaux et courbe calculée.

Conditions de l'expérience : [Rh Cl (PPh_3)$_3$] : 2,42 . 10^{-3} mole/l.

Solvant : benzène ; Température : 40° C

[hydroperoxyde]$_o$: 0,035 mole/l.

La courbe calculée correspond aux valeurs des constantes de vitesse :

$k_1 = 226$; $k_2 = 254$; $k_3 = 60,6$; $k_4 = 0,607$ (en l/mole. mn).

Aux fins de comparaison, la valeur expérimentale de k est calculée, avec les mêmes points expérimentaux, en intégrant l'équation différentielle (2. 35) à partir d'un temps t = 46 mn pour lequel on admet que les différentes espèces catalytiques ont atteint l'état stationnaire. On trouve ainsi :

$$k \text{ (expérimental)} = 4,6 \text{ l/mole mn.}$$

La correspondance entre les valeurs expérimentale et calculée de k est acceptable.

Il est intéressant de noter ici, que la connaissance des constantes de vitesse k_1 permet d'apprécier la proportion des différentes espèces catalytiques dans leur état stationnaire. En effet, d'après (2. 30) et (2. 32), on a :

$$\frac{C_1}{C} = \frac{k_2/k_1}{d} \quad ; \quad \frac{C_2}{C} = \frac{1}{d} \quad ; \quad \frac{C_3}{C} = \frac{k_3/k_4}{d} \quad \text{avec} \quad d = 1 + \frac{k_2}{k_3} + \frac{k_3}{k_4} .$$

Ainsi dans les conditions de l'expérience ayant servi au calcul des k_i (40° C dans le benzène), la proportion de ces espèces est :

$$C_1/C = 1,1 \ \% \quad ; \quad C_2/C = 1,0 \ \% \quad ; \quad C_3/C = 97,9 \ \% .$$

Ce résultat montre une nette prépondérance de l'espèce correspondant au rhodium à la valence III ($Rh^{III}(OH)_2$) lorsque l'état stationnaire est atteint. Nous discuterons ce résultat ultérieurement.

Il faut cependant remarquer qu'une importante corrélation entre les constantes, ainsi qu'une grande différence entre leurs valeurs, ont créé des difficultés d'itération dans les calculs ce qui nous a limité à traiter un seul exemple, (voir partie expérimentale).

En définitive, il apparaît que le modèle proposé peut représenter la cinétique de décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle.

2. 3. 3. Application du modèle catalytique à l'autoxydation du cyclohexène.

Nous allons à présent montrer que ce modèle s'intègre dans le schéma réactionnel, plus général, de l'autoxydation catalytique du cyclohexène, avec lequel il s'établit une concordance sur le plan de la formulation cinétique et sur le plan des valeurs des constantes de vitesse.

2.3.3.1. Formulation cinétique.

L'étude cinétique de l'autoxydation du cyclohexène catalysée par $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$, (page 39) conduit à l'équation de vitesse :

$$V = -\frac{d[O_2]}{dt} = k.[RH].[C]^{1/2}.[ROOH]^{1/2} \qquad (2.36)$$

qui peut être mise sous la forme :

$$V = k'.[RH].(v_i)^{1/2} \qquad (2.37)$$

avec :

$$v_i = k''.[C][ROOH] \qquad (2.38)$$

v_i représente alors la vitesse d'initiation des radicaux dans la réaction d'autoxydation.

Dans notre modèle, l'expression de la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde représente également la vitesse de formation des radicaux, puisque chaque molécule d'hydroperoxyde décomposée engendre un radical.

L'identification de (2.35) et (2.38) est donc possible :

$$v_i = -\frac{d[ROOH]}{dt} \qquad (2.39)$$

Ceci place l'intervention du mécanisme catalytique au niveau de l'étape d'initiation des radicaux dans la réaction d'autoxydation.

Pendant la période initiale conduisant à l'état stationnaire des espèces catalytiques, la décomposition de l'hydroperoxyde n'obéit pas à la loi $-d[ROOH]/dt = k''.[C][ROOH]$. La formulation de la vitesse d'autoxydation (2.36) est donc mise en défaut pour cette même période.

Nous avons déjà fait remarquer ce phénomène lors de l'établissement de (2.36).

2.3.3.2. Constantes de vitesse.

D'après les équations (2.36) à (2.38), on a :

$$k = k'.\,k''^{1/2} \qquad (2.40)$$

- k est la constante de vitesse globale de l'autoxydation du cyclohexène catalysée par Rh Cl $(P\,Ph_3)_3$. Nous l'avons déjà déterminée expérimentalement (page 40).

$$k = 7,1 \cdot 10^{-2} \text{ 1/mole. mn.} \quad (\text{à } 60° \text{ C}) .$$

- k' est une constante de vitesse caractéristique de l'autoxydation du cyclohexène. Elle est calculée à partir des travaux relativement récents de BETTS et ROBB (61) et en assez bon accord avec celles d'autres auteurs (43, 61).

$$k' = 0,048 \text{ (1/mole. mn)}^{1/2} \qquad (60° \text{ C})$$

- k'' est la constante de vitesse entrant dans l'expression de la vitesse v_i d'initiation des radicaux (2. 38) et se déduit des valeurs précédentes par (2. 40).

$$k'' \text{ (calculé)} = \left(\frac{k}{k'}\right)^2 = 2,20 \text{ 1/mole . mn.}$$

D'après (2. 39), k'' est également la constante de vitesse de la décomposition de l'hydroperoxyde. Sa valeur, accessible par l'expérience, doit être égale à celle calculée, et donc, nous permettre de vérifier l'exactitude des hypothèses.

Afin de se placer dans des conditions expérimentales identiques à celles qui ont permis l'établissement de la valeur de k'' (calculé), nous avons entrepris une décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle, catalysée par Rh Cl $(P\,Ph_3)_3$, dans le cyclohexène , à 60° C (figure 17).

Le graphe de la figure 18 permet le calcul de cette constante pour laquelle on trouve :

$$k'' \text{ (expérimental)} = 2,30 \text{ 1/mole . mn} .$$

L'accord entre les deux valeurs de k'' est satisfaisant, et confirme que le flux de radicaux engendrés dans la solution, par la décomposition catalytique de l'hydroperoxyde est égale au flux de radicaux que nécessite l'étape d'initiation :

$$v_i = -\frac{d[ROOH]}{dt} = 2,30 . [C] . [ROOH]$$

Le modèle catalytique s'insère donc, parfaitement , dans le schéma général de l'autoxydation du cyclohexène catalysé par Rh Cl $(P\,Ph_3)_3$

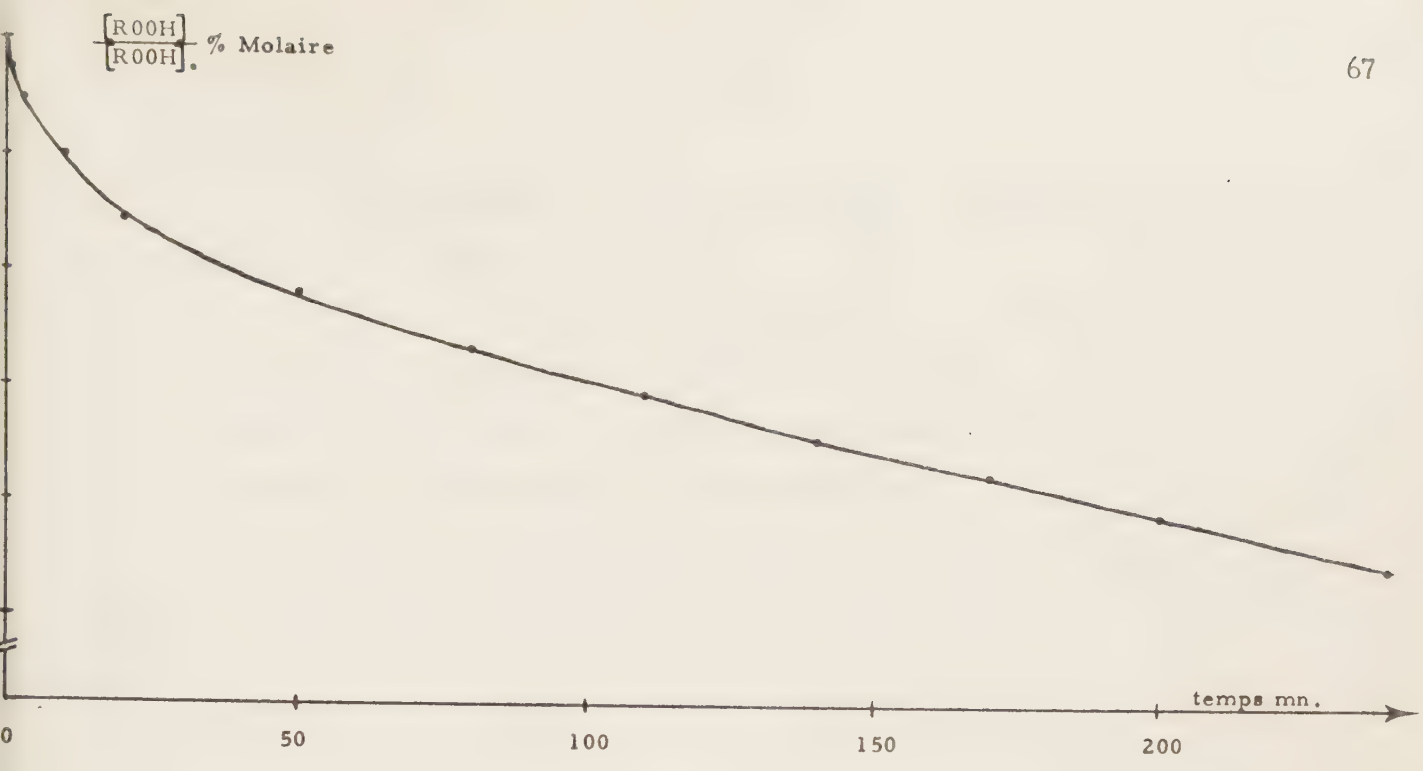


Figure 17

Décomposition catalytique de l'hydroperoxyde cyclohexényle, dans le cyclohexène à 60° C.

Conditions : $[\text{hydroperoxyde}]_\circ$: 0,180 mole/l. ;
$[Rh\ Cl\ (P\ Ph_3)_3]$: $8 \cdot 10^{-4}$ mole/l.

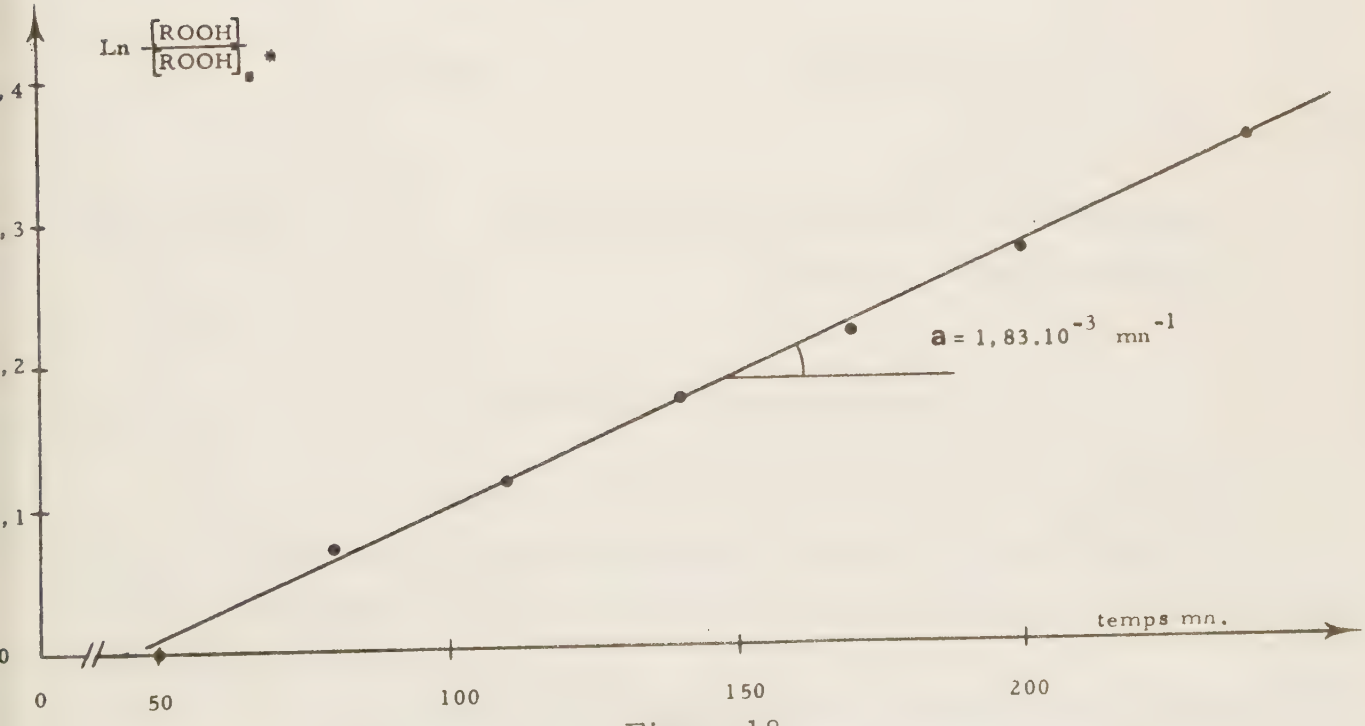


Figure 18

Calcul de la constante de vitesse k, à l'état stationnaire des espèces catalytiques, pour les données de la figure précédente : $k = a / [Rh\ Cl\ (P\ Ph_3)_3]$

$[ROOH]_S$ = [ROOH] au temps t = 50 mn (début, admis, de l'état stationnaire).

2.3.4. Conclusion.

Nous possédons à présent un modèle catalytique qui rend compte de l'essentiel de nos résultats :

- nature radicalaire des réactions,
- cinétique de décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle,
- cinétique de l'autoxydation du cyclohexène.

C'est ainsi que l'on peut schématiser l'autoxydation du cyclohexène catalysée par $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$ de la façon suivante :

Initiation

$$Rh^{I} + ROOH \longrightarrow Rh^{II}\text{-}OH + RO\cdot$$

$$Rh^{II}\text{-}OH + ROOH \longrightarrow Rh^{I} + RO_2\cdot + H_2O$$

$$Rh^{II}\text{-}OH + ROOH \longrightarrow Rh^{III}(OH)_2 + RO\cdot$$

$$Rh^{III}(OH)_2 + ROOH \longrightarrow Rh^{II}(OH) + RO_2\cdot + H_2O$$

Propagation

$$R\cdot + O_2 \longrightarrow RO_2\cdot$$

$$RO_2\cdot + RH \longrightarrow ROOH + R\cdot$$

Terminaison

$$2\,RO_2\cdot \longrightarrow \text{Produits non radicalaires } (ROH + R{=}O\ (\text{cétone}) + O_2)$$

(R = groupement 1-cyclohexène-2)

Il convient donc à présent, et sur la base de ce schéma, d'élaborer un mécanisme complet permettant une explication plus détaillée de l'ensemble des résultats, non plus sur le plan formel mais sur le plan des réactions chimiques.

C'est ce que nous vous proposons d'entreprendre au cours de la discussion suivante.

2.4 DISCUSSION

La réaction d'autoxydation catalysée par des complexes de métaux de transition du groupe VIII a fait l'objet d'un certain nombre de travaux (tableau 11). L'interprétation des résultats se divise, d'une part, en terme d'activation de l'oxygène moléculaire et d'autre part en terme de réaction radicalaire.

- Les auteurs interprétant les réactions d'autoxydation des oléfines en terme d'activation de l'oxygène moléculaire se basent essentiellement sur le fait qu'une grande partie des métaux de transition du groupe VIII forment des complexes porteurs d'oxygène.

On peut alors envisager les schémas catalytiques suivants :

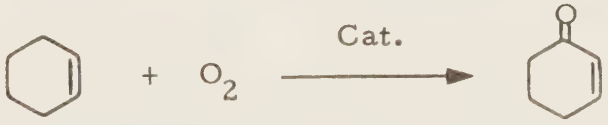
$$L_nM + O_2 \longrightarrow L_n M(O_2) \xrightarrow{\text{oléfine}} L_nM + \text{produits d'oxydation} \quad (2.41)$$

ou :

$$L_nM + \text{oléfine} \longrightarrow L_nM(\text{oléfine}) \xrightarrow{O_2} L_nM + \text{produits d'oxydation} \quad (2.42)$$

Nous rappelerons que de tels schémas catalytiques ont déjà pu être démontrés lorsque le substrat est, non pas une oléfine, mais un composé facilement coordinable tel que les phosphines ou l'oxyde de carbone (page 6).

Ainsi COLLMAN (32) a interprété les résultats de l'autoxydation du cyclohexène (2.43) par un schéma catalytique relevant du type (2.41).



(2.43)

avec Cat.= $Rh\,Cl(P\,Ph_3)_3$; $Ir\,X(CO(P\,Ph_3)_3$, X = Cl, I ;

Conditions : [Catalyseur] : 10^{-2} mole/l dans le benzène ;
T : 25 - 60° C ; $p\,O_2$: 1 - 2,5 atm. ;
Temps de réaction : 24 heures (taux de conversion 20-50%)

De plus, à partir d'un travail sur le complexe $[Rh^I\,Cl(C_8H_{14})_2]_2$ (C_8H_{14} = cyclooctène), JAMES (76) conçoit que l'on puisse

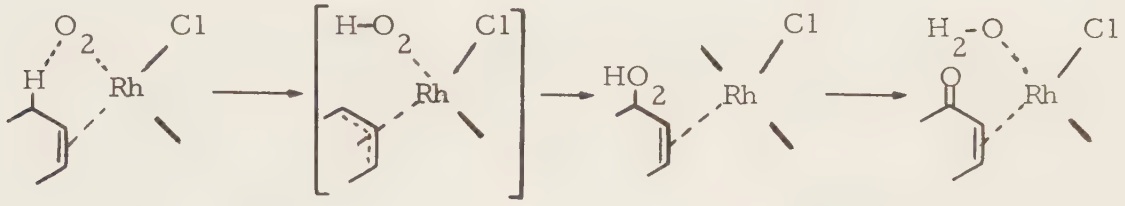
Substrats oxydés	Catalyseurs utilisés	Références
Cyclohexène, Cyclopentène	$Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$; $Ir\,(CO)\,(P\,Ph_3)_2$, X=Cl, I ; $Pt\,(P\,Ph_3)_2O_2$	(32)
Alkyl-benzènes, Indane	$Ru\,Cl_2\,(P\,Ph_3)_3$	(62)
Alkyl-Aromatiques	$Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$	(63)
Cyclohexène, Ethyl-benzène	$Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$; $Rh\,(AcAc)_3$; $Rh(2\text{-}EH)_3$; $Co\,(2\text{-}EH)_2$	(33)
Tetraline	$Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$	(64)
Carvomenthène	$Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$	(65)
Alkyl-Aromatiques	$Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$; $M\,Cl\,(CO)\,(P\,Ph_3)_3$, M=Rh, Ir ; $Pd(P\,Ph_3)_4$; $Ru\,Cl_2(P\,Ph_3)_3$	(66)
Diphénylméthane	$Rh\,Cl\,(CO)\,(P\,Ph_3)_3$	(67) , (68)
Styrène	$Ir\,X\,(CO)\,(P\,Ph_3)_2$, X=Cl, Br, I ; $Ir\,(P\text{-}P)_2\,Cl$	(30)
Styrène, Méthyl-Styrènes	$Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$	(69)
Cumène	$Pd\,(P\,Ar_3)_4$; $Pt\,(P\,Ph_3)_4$; $Ir\,Cl(CO)(PPh_3)_2$	(41)
Cumène	$Pd\,(P\,Ph_3)_4$	(70)
Cyclooctène	$Rh\,Cl\,(C_8H_{14})_2$	(23), (71), (72)
Cyclohexène	$Ir\,Cl\,(CO)\,(P\,Ph_3)_2\,O_2$; $Rh\,X\,(P\,Ph_3)_3$ X=Cl, Br, I ; $M\,Cl\,(CO)(P\,Ph_3)_2\,Cl$, M=Rh,Ir $Pt(P\,Ph_3)_2\,O_2$; $Pt(P\,Ph_3)_3$; $Au\,Cl(P\,Ph_3)$	(40)
Styrène	$M\,Cl\,(CO)\,(P\,Ph_3)_2$, M=Rh, Ir ; $Ru\,Cl_2\,(P\,Ph_3)_3$; $Os\,Br_2\,(P\,Ph_3)_3$	(73)
Tetraméthyléthylène	$M\,Cl\,(CO)\,(P\,Ph_3)_2$, M=Rh, Ir	(74)
Hexène	$Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$	(75)

Tableau 11

Tableau récapitulatif des travaux entrepris sur l'autoxydation de substrats catalysée par des complexes de métaux de transition.

$P\,Ph_3$: Triphényl phosphine, AcAc : acétyl acétonate, 2-EH : Ethyl-2 hexanoate.

expliquer, dans la réaction précédente, la formation de cétone selon (2.44) à partir du complexe intermédiaire adduct d'oxygène (I) :



(2.44)

(I)

L'autoxydation d'autres oléfines, catalysée par ce même type de complexe, a également reçu une interprétation en terme d'activation de l'oxygène moléculaire ; il s'agit du styrène (30, 69) qui ne possède pas de proton allylique susceptible d'un arrachement radicalaire. Des travaux ultérieurs (73), effectués sur ce substrat, on conduit toutefois à une interprétation différente des résultats.

- La deuxième interprétation possible pour l'autoxydation des oléfines est radicalaire. Ainsi KURKOV (33) a supposé le premier cette possibilité, en constatant une inhibition totale de l'autoxydation lorsqu'on ajoute 2% molaire d'hydroquinone en début de réaction.

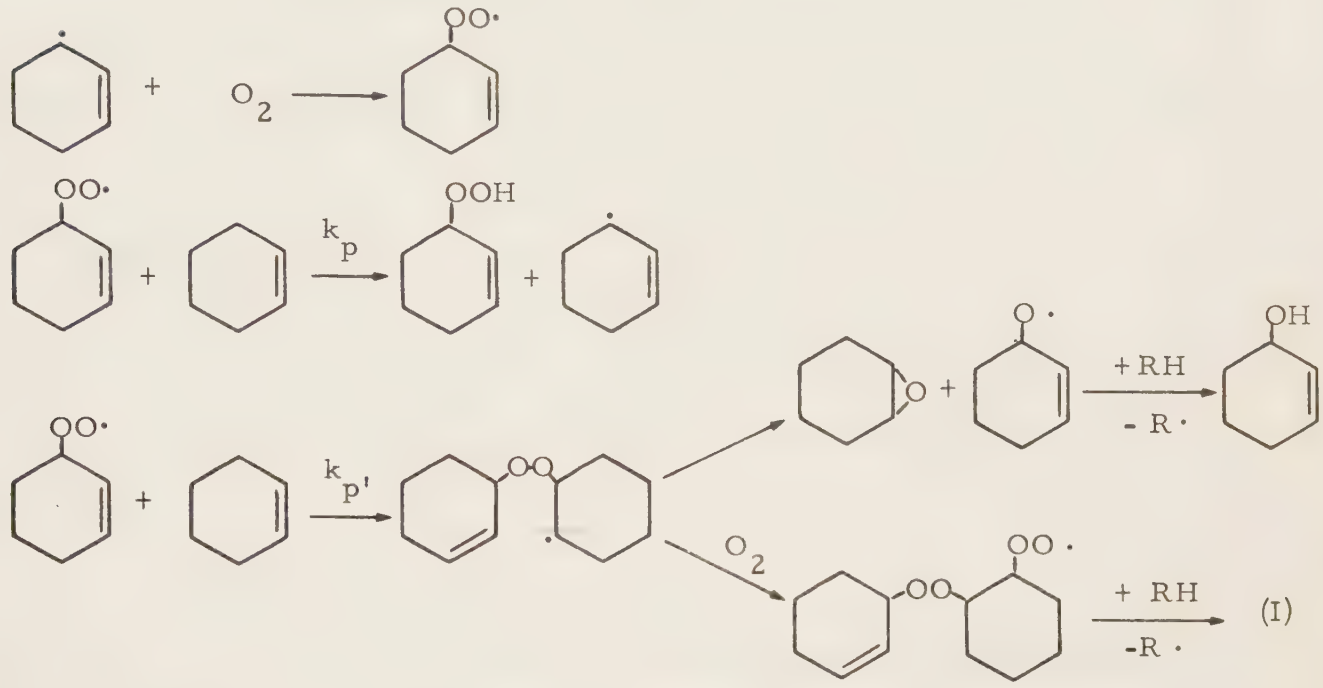
Nos résultats sont en accord avec cette interprétation radicalaire.

Afin d'exclure toute possibilité de transformation du catalyseur, sous l'influence de l'hydroquinone, en une espèce ne permettant plus l'activation ultérieure de l'oxygène, nous avons entrepris de montrer l'action de cet inhibiteur en cours de réaction (page 11).

Notre expérience montre clairement que le ralentissement de la vitesse de réaction s'accompagne d'un assombrissement de la solution, caractéristique de la transformation d'hydroquinone en quinone sous l'influence des radicaux du milieu.

De plus, l'étude de la décomposition en présence d'inhibiteur (page 50) permet de déduire, à partir de la consommation de ce dernier, que chaque molécule d'hydroperoxyde décomposée, engendre un radical libre. Les radicaux ainsi formés amorcent les cycles de propagation des chaînes radicalaires comme nous avons pu clairement l'établir à partir de la cinétique. Ceci exclue donc toute possibilité d'avoir, dans une proportion détectable, un mé-

La formation de ce produit lourd se situe,comme par ailleurs la formation d'époxyde, au niveau de l'étape de propagation des chaînes radicalaires. Elles résultent non pas de l'arrachement d'un hydrogène allylique mais d'une addition radicalaire sur la double liaison.



(I)

Pour le cyclohexène $k_{p'}$ est faible ($k_{p'} / (k_p + k_{p'}) = 10\%$ (37)) ce qui permet à la réaction de produire essentiellement de l'hydroperoxyde . Vis à vis de la cinétique, la valeur de $k_{p'}$ est implicitement comprise dans la valeur de k_p donnée par certains auteurs (61) ce qui ne modifie pas nos propres résultats.

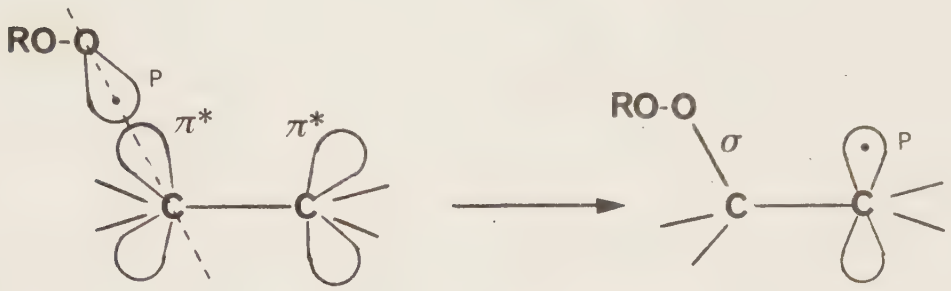
Le pourcentage de produits lourds dans la réaction d'autoxydation catalytique est cependant plus important que dans l'autoxydation non catalytique (tableau 1) . On y remarque également que l'époxyde est en quantité plus importante alors que les conditions et le schéma réactionnels sont semblables.

La nature de ces produits et le mode de leur formation semble bien indiquer une exaltation de la réaction d'addition radicalaire en présence du catalyseur. Cette exaltation ne peut en fait provenir de l'augmentation du flux de radicaux $RO_2^{\cdot}$ car le rapport des vitesses de réaction d'arrachement et d'addition radicalaire est indépendant de la concentration en $RO_2^{\cdot}$:

$$\frac{\text{v. arrachement}}{\text{v. addition}} = \frac{k_p [RO_2^{\cdot}] [RH]}{k_{p'} [RO_2^{\cdot}] [RH]} = \frac{k_p}{k_{p'}}$$

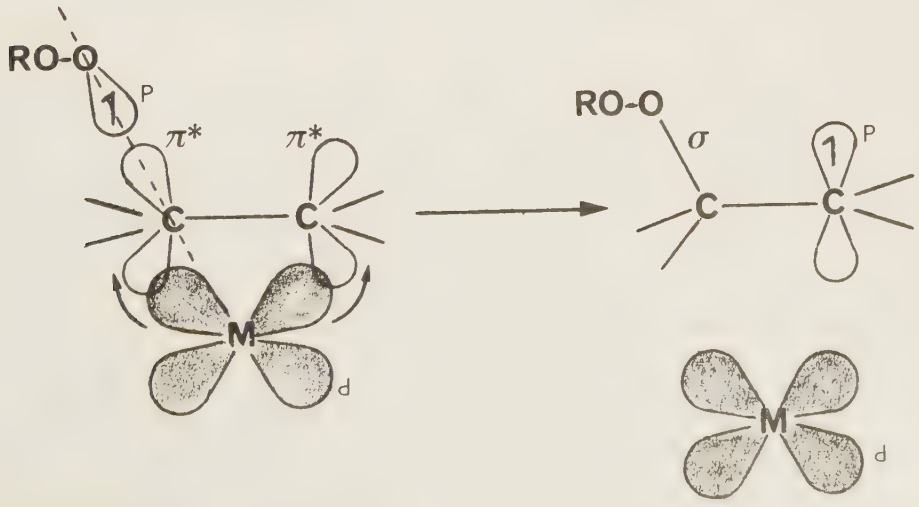
Le phénomène semble plutôt lié à la présence du catalyseur et en effet lorsque sa concentration augmente, le pourcentage de produits lourds augmente également (tableau 3).

Il a été récemment proposé (79) que l'interaction d'un radical libre avec une oléfine se faisait par le recouvrement de l'orbitale p contenant l'électron célibataire et de l'orbitale π^* antiliante vide de la double liaison.



Lorsqu'une oléfine est coordinée par un métal de transition tel que le rhodium, il y a un échange réciproque d'électrons dont l'une des conséquences est un peuplement partiel de l'orbitale antiliante π^* de la double liaison.

D'une part, on peut alors supposer que la réactivité de la réaction d'addition radicalaire soit exaltée par la présence , dans l'orbitale π^* , d'une certaine densité d'électrons disponibles pour s'apparier avec l'électron célibataire du radical



D'autre part, le rhodium abaisserait la barrière d'énergie potentielle nécessaire à la rupture de la liaison π que doit franchir la réaction d'addition radicalaire sur la double liaison. Il en résulterait donc une augmentation apparente de la constante de vitesse k_p, favorisant le développement d'une telle réaction.

Ce phénomène doit pouvoir, en fait, s'appliquer à tout produit dont la double liaison est complexée. Ceux-ci peuvent être l'oléfine mais aussi des produits d'oxydation oléfiniques. C'est ainsi notamment que pourrait s'expliquer la forte proportion de produits lourds lors de la décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle en milieu benzénique (tableau 10) et pour lesquels la fonction "peroxyde de dialcoyle" a été mise en évidence.

- Outre l'aspect radicalaire de la réaction, notre étude situe clairement le rôle du catalyseur au niveau de l'étape d'initiation par décomposition radicalaire de l'hydroperoxyde.

Différents élements tels que la cinétique de décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle, son étude en présence d'inhibiteur et la détection dans le milieu de radicaux de type $RO\cdot$ et $RO_2\cdot$ ont permi d'établir un mécanisme catalytique semblable à celui d'Haber-Weiss.

Le mécanisme d'HABER-WEISS (48) initialement conçu pour expliquer la décomposition de H_2O_2 par des sels de fer, a reçu, depuis lors un champ d'application plus vaste dans les décompositions d'hydroperoxyde et dans les autoxydations par les sels ou complexes de cuivre, manganèse (80) et surtout de cobalt (81, 82). Ce mécanisme est à présent repris pour différents complexes de transition du groupe VIII (33, 40, 67, 68).

Il existe cependant pour le rhodium (I) différentes possibilités d'application de ce mécanisme. On distingue d'une part un mécanisme de transfert mono électronique par oxydo-réduction du couple Rh (I) - Rh (II) (2.47) ou du couple Rh (III)- Rh (II).

$$\begin{aligned} &Rh\,(I) + ROOH \longrightarrow Rh\,(II) + RO\cdot + OH^- \\ &Rh\,(II) + ROOH \longrightarrow Rh\,(I) + RO_2\cdot + H^+ \end{aligned} \qquad (2.47)$$

et d'autre part, un mécanisme de transfert bi électronique par oxydo-réduction du couple Rh (I)- Rh (III).

$$Rh\,(I) + 2\,ROOH \longrightarrow Rh\,(III) + 2\,RO\cdot + 2\,OH^- \qquad (2.48)$$

$$Rh\,(III) + 2\,ROOH \longrightarrow Rh\,(I) + 2\,RO_2\cdot + 2\,H^+$$

Pour justifier un tel mécanisme (2. 48), on invoque principalement l'aspect peu commun de Rh (II) (33, 67) mais également la possibilité d'addition oxydative de ROOH sur le complexe d^8 - Rh (I) qui a conduit FUSI (40) à élaborer la proposition de mécanisme suivante :

$$M\,(I) + ROOH \longrightarrow M\,(III)\begin{matrix}\diagup OR \\ \diagdown OH\end{matrix} \qquad (2.49)$$

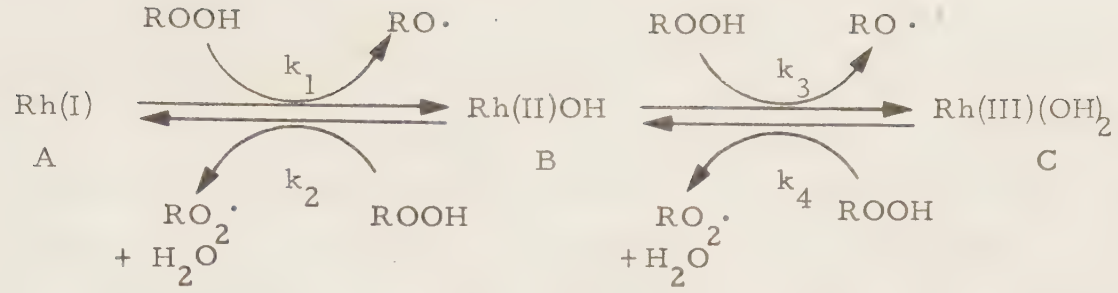
$$M\,(III)\begin{matrix}\diagup OR \\ \diagdown OH\end{matrix} + ROOH \longrightarrow M\,(III)\,(OH)_2 + 2\,RO\cdot \qquad (2.50)$$

$$M\,(III)\,(OH)_2 + 2\,ROOH \longrightarrow M\,(III)\,(OOR)_2 + 2\,H_2O \qquad (2.51)$$

$$M\,(III)\,(OOR)_2 \longrightarrow M\,(I) + 2\,RO_2\cdot \qquad (2.52)$$

Un modèle de ce type présente toutefois quelques points contestables. Outre la présence de réactions trimoléculaires que l'on peut éventuellement remplacer par deux réactions bimoléculaires successives, il existe dans le bilan thermique des réactions, un fort déséquilibre : formation de deux radicaux dans (2. 50) et (2. 52), formation de deux molécules d'eau dans (2. 51). De plus, dans le cas de (2. 50) et (2. 52), le départ simultané de deux radicaux peut entraîner leur recombinaison au niveau de la sphère de coordination du métal, et conduire à des produits non radicalaires facilitant d'une façon anormale les terminaisons de chaîne du type (2. 45).

Le nouveau modèle catalytique que nous proposons est basé sur un transfert monoélectronique par oxydo-réduction du rhodium pouvant se trouver aux états de valence I, II ou III.



(2.53)

Contrairement aux mécanismes par transfert monoélectronique (2.47) ou par transfert biélectronique précédemment cités, ce modèle permet de rendre compte des résultats cinétiques de la décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle et de la réaction d'autoxydation du cyclohexène.

On distingue dans ce mécanisme deux étapes dans l'évolution des espèces catalytiques :

- Une première étape transitoire conduisant le catalyseur , initialement à la valence I, à évoluer vers d'autres formes catalytiques de valence II et III.

Elle se traduit par une activité catalytique intense et décroissante.

- Une deuxième étape pour laquelle les différentes espèces ont atteint l'état stationnaire et se traduisant par une activité catalytique réduite.

Ainsi l'observation des faits, qui aurait pu nous conduire à une notion de désactivation partielle du catalyseur est remplacée par une notion de transformation d'une espèce catalytique très active en une espèce bien moins active.

C'est ainsi que les différentes valeurs de k, trouvées pour la décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle, dans le benzène à 40° C :

$$k_1 = 226 \ , \quad k_2 = 254 \ , \quad k_3 = 60,6 \ , \quad k_4 = 0,607 \ \text{l/mole.mn.} \ ,$$

et la répartition des espèces catalytiques à l'équilibre :

$$A = 1,1 \ \% \ , \quad B = 1,0 \ \% \ , \quad C = 97,9 \ \% \ ,$$

permettent de comprendre l'évolution qui s'opère et de désigner l'espèce C (Rh III - $(OH)_2$) comme responsable de cette diminution d'activité catalytique. Ceci est d'ailleurs en parfait accord avec la stabilité dont on crédite généralement les complexes de rhodium à la valence III (83).

De plus, la répartition des espèces catalytiques à l'état stationnaire montre une importance réduite et donc acceptable du rhodium à la valence II (83). Afin de confirmer la présence de cette espèce paramagnétique, une étude de résonance paramagnétique électronique a été entreprise et a mis effectivement en évidence un singulet à g = 2,036 attribuable à cette espèce. Aucun couplage, dû à l'interaction avec le noyau, n'est cependant observé, ce qui peut être attribué au faible moment magnétique nucléaire du ^{103}Rh (I = 1/2 , abondance 100 %, μ_N = - 0,0879 magnéton nucléaire).

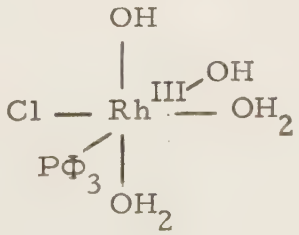
- Si la proportion des espèces B et C à l'état stationnaire apparaît comme une conséquence logique de leur stabilité relative, il n'en est, a priori, pas de même pour la faible proportion de l'espèce A (Rh(I)).

Il est alors certain que le complexe initial Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$, déjà moins stable en solution que sous forme cristalline (35), s'est transformé en une espèce A bien plus réactive par une modification importante de ses ligandes.

Une étude analytique du catalyseur a donc été entreprise dans le but de nous informer d'une façon plus précise sur le type de ligande dans les différentes espèces catalytiques.

Le catalyseur est isolé des solutions réactionnelles par précipitation à froid, en présence de pentane dans lequel il est insoluble. Le précipité, lavé avec du pentane et tiré sous vide, est essentiellement constitué du produit C (97,9 %).

Le spectre infrarouge ($P\ Ph_3$: ν 1090, 1430, 1480 cm^{-1} ; H_2O chélaté : ν 1550, 3350 cm^{-1}) ainsi que la microanalyse (tableau 12) s'accordent pour donner au produit isolé la formule spatiale (2. 54) ne tenant pas compte des isoméries géométriques possibles.



(2. 54)

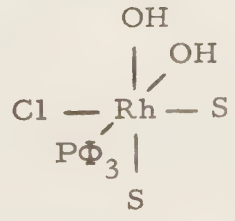
Eléments	Cl %	C %	H %
Produit isolé	7, 3	46, 2	4, 2
$RhClPC_{18}H_{21}O_4$	7, 5	45, 9	4, 4

Tableau 12

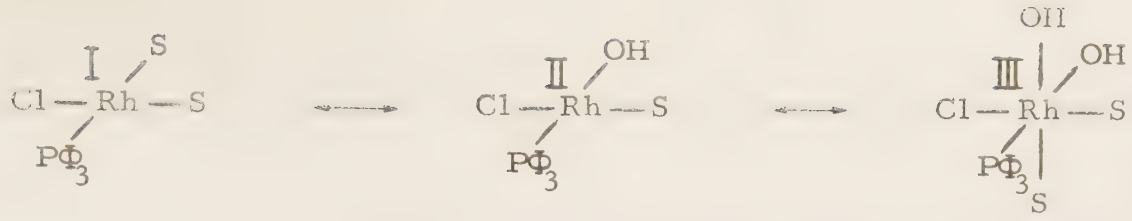
Microanalyse

La principale constatation que l'on puisse faire est la présence d'une seule molécule de triphényl-phosphine par atome de rhodium ce résultat a d'ailleurs été mis plus directement en évidence en dosant quantitativement par R. M. N., la triphényl-phosphine libérée par échange, en chauffant pendant 3 h, à 120° C, une quantité connue de catalyseur dans de la triéthylphosphine. Le même rapport $P\,Ph_3/Rh = 1$ a été trouvé pour le catalyseur isolé lors d'autoxydations d'alkyl-benzène (66).

Le catalyseur extrait de la solution est moins soluble qu'à l'origine et il est probable que l'eau chélatée du produit (2. 54) se soit substituée en partie ou totalement aux véritables ligandes de solvatation S du catalyseur en solution. On écrira donc pour représenter le catalyseur C :



De cette étude analytique, il résulte que l'atome de rhodium garde au cours des cycles catalytiques, les deux ligandes Cl et $P\,Ph_3$. Si l'on admet alors que A, B et C se trouvent dans leur configuration les plus probables c'est-à-dire, plan carré pour Rh (I) et Rh (II) et octahédrique pour Rh (III) (83, 85), on aura les représentations suivantes :



A B C

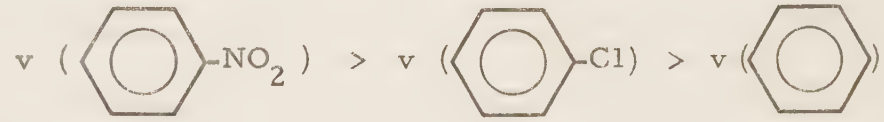
L'espèce catalytique A , a donc perdu par rapport au complexe initial Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ deux molécules de triphényl-phosphine au profit de deux ligandes de solvatation S.

$$Rh\ Cl\ (P\ Ph_3)_3 \xrightarrow[(S)]{-\ 2\ P\ Ph_3} \underset{(A)}{Rh\ Cl\ (P\ Ph_3)\ (S)_2} \qquad (2.55)$$

La nature certainement plus labile des nouvelles liaisons Rh - (S) va entraîner, de façon complémentaire, une perte de stabilité de (A) et l'augmentation de sa réactivité catalytique par une formation plus aisée de sites vacants. Ceci est en mesure de justifier pleinement la faible proportion de (A) à l'équilibre des espèces catalytiques.

Le rôle non négligeable que joue le solvant a été observé.

C'est ainsi qu'il a été montré (86, 87) que dans différents solvants benzéniques l'ordre des vitesses v pour la décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle, une fois l'état stationnaire des espèces catalytiques atteint, est le suivant :



Une conséquence attendue et vérifiée de ce résultat est l'observation d'un même ordre de vitesse pour l'autoxydation du cyclohexène entreprise dans ces mêmes solvants.

- La transformation du complexe Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ s'opère vraisemblablement dès les premiers instants de la réaction. Cette étape est importante puisqu'elle conduit au véritable catalyseur (A) de la réaction dont Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ n'est finalement que le précurseur.

Nous pensons qu'il existe deux voies possibles et irréversibles à cette transformation qui consistent à oxyder les ligandes triphényl phosphines en oxyde de triphényl-phosphine.

$$Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3 \xrightarrow[(S)]{[Ox]} Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)\,(S)_2 + 2\,O\,P\,Ph_3$$

La première utilise l'hydroperoxyde et la seconde l'oxygène moléculaire activé par le complexe lui-même.

Dans le cas d'une action de l'hydroperoxyde celui-ci provient, pour les réactions d'autoxydation, de quantité initiale de ce produit ajouté au milieu pour initier la réaction.

La triphényl-phosphine libérée par la dissociation du complexe $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$ en solution (2. 56) (35, 88) réagit rapidement et irréversiblement avec l'hydroperoxyde (2. 57).

$$Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3 + S \rightleftharpoons Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_2\,(S) + P\,Ph_3 \qquad (2.56)$$

$$P\,Ph_3 + ROOH \longrightarrow O\,P\,Ph_3 + ROH \qquad (2.57)$$

L'équilibre (2. 56) ainsi déplacé conduit soit au complexe (I) soit à son "dimère" (II) (35)

$$2\,[Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_2\,(S)] \rightleftharpoons [Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_2]_2 + 2\,S$$

(I) (II)

Le départ de la seconde molécule de triphényl-phosphine peut être expliqué par une nouvelle dissociation de (I) ou (II) analogue à (2. 56).

Cependant, il est possible que l'espèce (I) puisse être suffisamment réactive pour amorcer le cycle de décomposition catalytique de l'hydroperoxyde avant le départ de la seconde molécule de triphényl-phosphine

Il n'est pas nécessaire pour oxyder les ligandes $P\,Ph_3$ de faire appel à l'hydroperoxyde. C'est ainsi que le complexe $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$ peut entraîner sa propre modification et conduire à la formation de $O\,P\,Ph_3$ si la solution contient de l'oxygène dissout (35, 71).

L'activation de l'oxygène moléculaire est très probablement impliqué dans cette action car l'adduct d'oxygène $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_2\,O_2$ a été identifié (22, 35).

On peut alors envisager un mécanisme du type (2. 58) dont le principe a déjà été considéré pour des complexes de métaux de transition porteurs d'oxygène (Ni (11), Ru (18), Pt (16), Pd (30), Rh (75)).

$$Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3 \rightleftharpoons Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_2 + P\,Ph_3$$

$$Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_2 + O_2 \rightleftharpoons Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_2\,O_2 \qquad (2.58)$$

$$Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_2\,O_2 + P\,Ph_3 \rightleftharpoons [Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3\,O_2] \rightleftharpoons Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)\,(OP\,Ph_3)_2$$

et $$Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)\,(O\,P\,Ph_3)_2 \xrightarrow{S} Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)\,(S)_2 + 2\,O\,P\,Ph_3 \qquad (A)$$

Si pour une décomposition catalytique d'hydroperoxyde (faite sous atmosphère inerte) il faut envisager la transformation du complexe $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$ par la seule action de l'hydroperoxyde, par contre, pour une autoxydation catalytique (initiée par l'hydroperoxyde) on peut envisager les deux possibilités.

La dualité de ces deux processus de transformation du complexe initial est bien marquée dans une étude de VAN BEKKUM (89) : l'hydroperoxyde comme l'oxygène , en quantité stœchiométrique avec $Rh\,Cl(P\,Ph_3)_3$ conduisent à un même effet d'exaltation des réactions d'hydrogénation catalytique des oléfines, en facilitant l'apparition de la véritable espèce catalytique $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_2$ (I). Pours des quantités plus importantes d'hydroperoxyde ou d'oxygène il y a inhibition de l'hydrogénation montrant ainsi une nouvelle modification de (I).

Un autre processus d'activation de l'oxygène moléculaire permettant une initiation directe des chaînes radicalaires, sans faire intervenir d'hydroperoxyde organique a été proposé par STERN (41) pour $Pd\,(P\,Ph_3)_4$ (2. 59).

$$(Ph_3)_4\,Pd + 2\,O_2 \longrightarrow (P\,Ph_3)_2\,Pd\text{-}O_2\,\cdot + 2\,O\,P\,Ph_3$$

$$(P\,Ph_3)_2\,Pd\text{-}O_2\,\cdot + RH \longrightarrow (P\,Ph_3)_2\,Pd\text{-}O_2H + R\,\cdot \qquad (2.59)$$

$$R\,\cdot + O_2 \longrightarrow RO_2\,\cdot$$

$$RO_2\,\cdot + RH \longrightarrow R\,O_2\,H + R\,\cdot$$

Cette hypothèse qui permettrait d'expliquer l'absence de période d'induction pour les autoxydations non initiées par de l'hydroperoxyde a été reprise par FUSI (40) pour Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$.

En fait, cette péirode d'induction est aléatoire et une explication plus rationnelle du phénomène est, d'une part la formation de l'espèce très réactive Rh Cl $(P\ Ph_3)$ $(S)_2$ par le processus (2.58), et d'autre part, son action sur des traces d'hydroperoxyde que rend possible la constante de vitesse élevée d'une telle réaction.

Le caractère aléatoire de la période d'induction dépendrait alors de la formation aléatoire de trace d'hydroperoxyde occasionnée par la mise en place du cyclohexène dans le réacteur d'oxydation.

- Au terme de cette discussion, il convient cependant de noter quelques remarques que l'on peut faire au sujet des substrats, du catalyseur et enfin de l'aspect fondamental de l'activation de l'oxygène moléculaire dont on a exclu la possibilité d'intervention dans nos expériences.

L'utilisation, dans l'autoxydation catalysée par Rh Cl$(P\ Ph_3)_3$ d'une autre oléfine que le cyclohexène, peut entraîner des modifications importantes, non pas sur le principe de l'autoxydation catalytique, mais sur la vitesse de réaction d'une part, et sur la nature des produits de la réaction d'autre part.

Le facteur vitesse dépend essentiellement de la constante de vitesse k' qui figure dans l'équation de vitesse (2.60).

$$V = k'.[RH].(v_i)^{1/2} \qquad (2.60)$$

$$v_i = k''.[C].[ROOH] \qquad (2.61)$$

Par exemple pour les oléfines linéaires, k' est généralement 5 à 20 fois plus faible que pour le cyclohexène (90).

L'hydroperoxyde, produit principal de la réaction d'autoxydation du cyclohexène, est une conséquence directe du faible pourcentage de l'addition radicalaire sur la double liaison, par rapport à l'abstraction d'un proton

allylique. Or ce pourcentage est généralement plus élevé pour les autres oléfines (90) ce qui entraînera des modifications dans la nature du produit principal (73, 74).

De plus, la diversité des produits de la réaction peut être augmentée par isomérisation de la double liaison qu'elle soit d'origine radicalaire ou catalytique . Ainsi, lors d'une autoxydation catalytique de l'hexène-1 nous avons pu mettre en évidence un nombre plus élevé de produits d'oxydation que dans le cas du cyclohexène. L'isomérisation catalytique nous parait cependant limitée dans la mesure ou le rhodium évolue rapidement vers la valence III qui n'est pas favorable à l'isomérisation (1).

D'après les études comparatives entreprises par différents auteurs (40, 66), il semble, dans une large mesure, que les propriétés catalytiques de nombreux complexes de métaux de transition du groupe VIII (tableau 11) soient très voisines du complexe Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$. Par exemple une réaction d'autoxydation catalysée par Pd $(P\ Ph_3)_4$ a été décrite d'une manière quantitative par un mécanisme radicalaire.

Il semble que le moyen approprié pour établir éventuellement une échelle de réactivité soit une étude de la décomposition d'un hydroperoxyde par ces complexes.

L'activation de l'oxygène moléculaire par les complexes de métaux de transition du groupe VIII existe, et a pu être mise en évidence lors de l'autoxydation de molécules telles que $P\ Ph_3$ ou CO.

L'absence apparemment complète d'un tel mécanisme pour l'autoxydation des oléfines peut s'expliquer par la conjonction de plusieurs facteurs.

Le premier facteur, important, provient vraisemblablement de la nature des oléfines moins facilement coordinables et moins facilement oxydables que des molécules telles que $P\ Ph_3$ et CO.

Le deuxième facteur, non moins important, peut être envisagé à partir de la transformation du catalyseur qu'a mis en évidence notre étude.

La fixation de l'oxygène moléculaire sur le métal, qui est un préalable à son activation, dépend, d'après la nature des liaisons métal-oxygène (26), de la disponibilité en électrons sur le métal (9). Or, celle-ci est considérablement diminuée, d'une part avec la perte de deux molécules de triphényl phosphine et d'autre part avec l'évolution du catalyseur à la valence III.

Par contre, si cette transformation affecte une activation possible de l'oxygène moléculaire, elle n'affecte pas l'autre mode d'action catalytique qui est la décomposition de l'hydroperoxyde lorsque celui-ci est présent dans le milieu. Elle peut même au contraire le favoriser en créant sur le métal, l'apparition de sites catalytiques dûs à la perte des ligandes triphénylphosphine.

Il nous semble cependant possible qu'un mécanisme d'activation de l'oxygène moléculaire puisse intervenir pour l'autoxydation des oléfines dans des conditions particulières, différentes des nôtres et qui ne prètent pas à une évolution radicalaire rapide, par exemple, à faible température, pour des petites concentrations d'oléfines dont la vitesse de propagation est faible. Ceci pourrait être le cas de l'étude de l'hexène-1, effectuées par DUDLEY (75) qui observe la formation d'hexanone-2 difficilement interprétable par un mécanisme radicalaire.

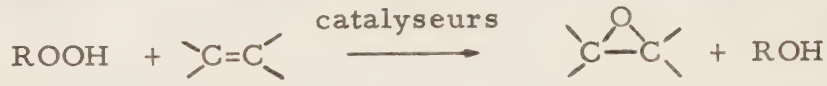
3 APPLICATION : AUTOXYDATION EPOXYDANTE DU CYCLOHEXENE EN MILIEU HOMOGENE PAR UN SYSTEME BICATALYTIQUE Rh - Mo

3. 1 INTRODUCTION

L'étude précédente de l'autoxydation du cyclohexène catalysée par Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ nous a montré deux propriétés intéressantes de cette réaction, d'une part une accélération notable de la réaction par rapport à l'autoxydation non catalytique et d'autre part le fait que l'hydroperoxyde est le produit principal.

Dans le cadre d'une valorisation des oléfines, l'hydroperoxyde n'est pas un produit intéressant en soi, mais représente, du fait de sa fonction peroxydique, un intermédiaire de synthèse très actif.

En tant que tel, l'hydroperoxyde est le plus souvent utilisé pour l'époxydation des oléfines. Ces réactions ont l'avantage de posséder des catalyseurs spécifiques tels que les sels ou complexes de molybdène, vanadium, tungstène (91, 92) et donc de conduire avec de bonne sélectivités à l'époxyde, produit de base en synthèse organique et industrielle.



Il nous a donc paru intéressant d'orienter la réaction d'autoxydation vers la formation d'époxyde. Notre milieu contient, en effet, les deux produits nécessaires à cette opération c'est-à-dire le substrat oléfinique et l'hydroperoxyde qui se forme en cours de réaction.

Ces deux produits ne peuvent en fait réagir, sans l'aide d'un catalyseur spécifique d'époxydation car l'autoxydation du cyclohexène catalysée par Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ conduit à de faibles quantités d'époxyde (2 - 5 %).

Nous avons donc utilisé conjointement au catalyseur Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$, un catalyseur d'époxydation : l'oxodiperoxoaquohexaméthylphosphoramido molybdène VI (Mo O_5, HMPT, H_2O) (93). L'autoxydation du cyclohexène se présente alors comme une oxydation bicatalysée en phase homogène.

Dans ces nouvelles conditions, on observe effectivement une nette amélioration du poucentage en époxyde, comme le montrent les résultats donnés dans le tableau 13.

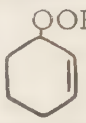
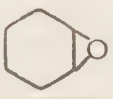
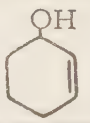
Concentration $RhCl(PPh_3)_3$ en mole / l.	Concentration MoO_5, HMPT H_2O en mole/l.	Temps de réaction en mn(1)	Produits de la réaction en % poids				
							Autres produits (2)
2.10^{-3}	0	65	66, 6	3, 2	4, 8	9, 4	16, 0
2.10^{-3}	2.10^{-3}	265	38, 8	21, 4	17, 0	9, 3	13, 5

Tableau 13

Etude comparative de l'autoxydation du cyclohexène catalysée par $RhCl(PPh_3)_3$ et $RhCl(PPh_3)_3 + MoO_5$, HMPT, H_2O

Conditions : [cyclohexène]$_o$: 9, 86 mole/l ; température de réaction : 60°C; initiateur : t. Bu-OOH , 10^{-2} mole/l.

(1) Pour tous les taux de conversion en oléfine de 12, 5 %.

(2) Produits non identifiés n'apparaissant pas dans l'analyse chromatographique.

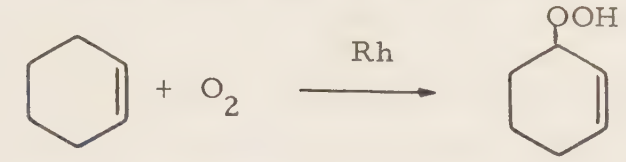
Ce tableau nous amène à faire quelques remarques sur la réaction bicatalytique comparativement à l'autoxydation uniquement catalysée par $RhCl(PPh_3)_3$.

Le temps de réaction pour atteindre un même taux de conversion a nettement augmenté. Ceci peut être attribué en partie à l'influence de la baisse de concentration en hydroperoxyde sur la vitesse d'oxydation.

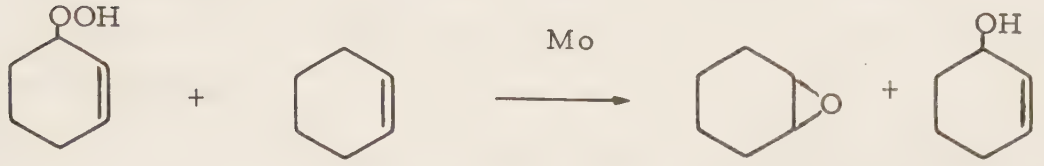
En ce qui concerne les produits de la réaction, les pourcentages de cétone et de produits lourds sont peu affectés par la présence du complexe molybdénique. Par contre, les pourcentages d'époxyde et d'alcool augmentent simultanément au détriment de celui de l'hydroperoxyde.

Il semble que le principe de la réaction reste simple et conforme à l'activité spécifique que l'on attendait du complexe molybdénique malgré une complexité du milieu accrue par la présence de deux catalyseurs.

On peut donc entrevoir un schéma théorique simple dans lequel chaque catalyseur a une fonction bien précise à assurer (3. 1.), (3. 2).

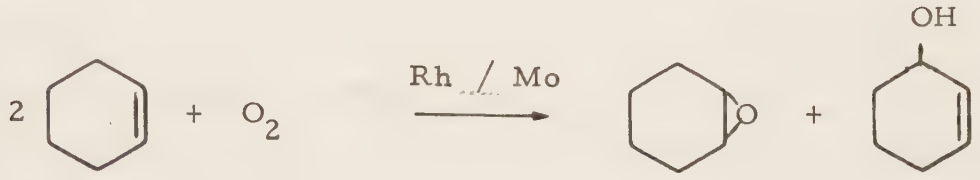


(3. 1)



(3. 2)

Ce schéma a pour limite la production d'une molécule d'époxyde et d'alcool allylique à partir de deux molécules d'oléfine et de l'oxygène moléculaire (3. 3)



(3. 3)

L'alcool allylique ne nuit pas au degré de valorisation de l'oléfine , car il présente comme l'époxyde un grand intérêt d'application.

Il est cependant certain qu'il sera très difficile sinon impossible d'atteindre cette limite car la formation de cétone et de produits lourds observée précédemment est inhérante à l'aspect radicalaire de la première étape réactionnelle (3. 1). D'autre part, la présence d'hydroperoxyde dans le milieu sera toujours nécessaire puisque la vitesse d'autoxydation dépend de la concentration en hydroperoxyde comme nous l'avons montré dans le chapitre 2 pour l'étude de la réaction (3. 1).

On peut toutefois espérer se rapprocher le plus possible de ce schéma limite (3. 3) par une étude plus détaillée de la réaction.

3.3 ETUDE DE LA REACTION D'AUTOXYDATION DU CYCLOHEXENE BICATALYSEE PAR Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ et Mo O_5, HMPT, H_2O

Nous avons conservé pour cette étude le complexe Mo O_5, HMPT, H_2O de préparation facile, stable et présentant une bonne solubilité en milieu organique (93). De plus, c'est un bon agent époxydant qui présenterait, d'après SAJUS et coll. (94), la structure des véritables espèces catalytiques d'époxydation.

Bien qu'une étude cinétique soit envisageable , elle nous a paru trop importante à mettre en œuvre pour rester dans le cadre d'une simple application de l'étude précédente à une meilleure valorisation de l'oléfine.

Nous avons donc choisi une méthode plus globale d'analyse : la méthode dite du " Cube " (95) qui permet d'une part de connaître et mesurer l'influence des différents paramètres de la réaction et d'autre part une éventuelle optimisation mathématique des paramètres pour améliorer certaines caractéristiques de la réaction.

Cette méthode, basée sur la variation simultanée de tous les paramètres d'un phénomène étudiée, nécessite un plan d'expérience et un traitement informatique des données expérimentales. Le nombre des données expérimentales étant une fonction croissante du nombre de paramètre à étudier, nous nous sommes limités à l'étude de quatre paramètres :

1) La concentration en catalyseur Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ ..... R

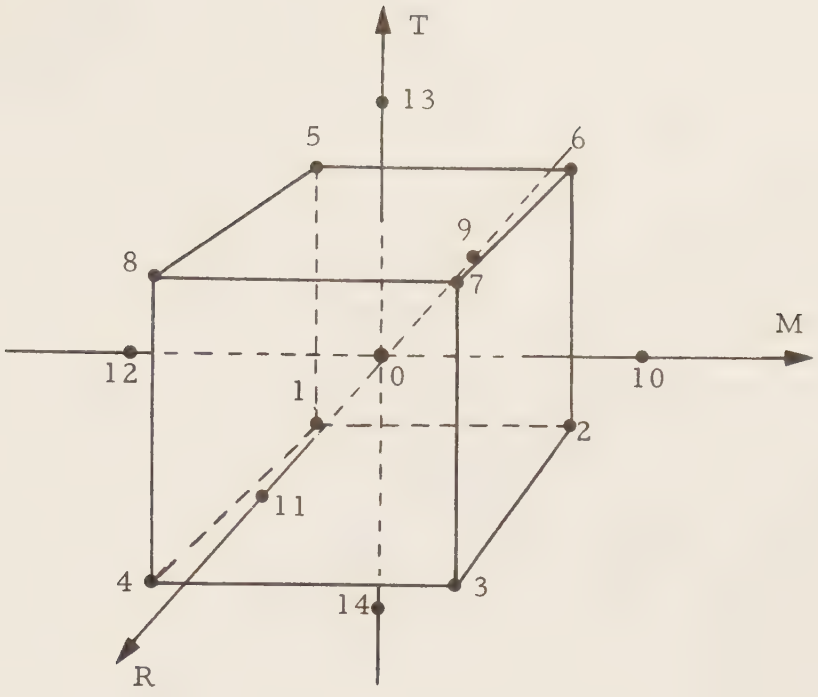
2) La concentration en catalyseur Mo O_5, HMPT, H_2O ..... M

3) La température de réaction ..... T

4) Le temps de réaction ..... t

C'est ainsi que pour un temps donné de réaction t, les expériences à réaliser se situent dans l'espace du système d'axes triorthogonaux R, M, T.

Les expériences et leurs numéros sont portés dans la figure suivante.



Les expériences se répartissent de la façon suivante :

1) 5 expériences sont nécessaires à l'origine des axes pour mesurer la reproductibilité du phénomène étudié.

2) 8 expériences se situent aux sommets d'un cube (axes normés) et permettent de connaître l'influence des paramètres sur le phénomène étudié (analyse de la variance).

3) Enfin, 6 autres expériences, situées sur les axes R, M, T, sont sensiblement sur une sphère qui enveloppe le cube. Elles permettent, avec les autres points, une représentation mathématique du phénomène sous la forme d'un polynôme du premier ou second degré. Ceci donne la possibilité d'une représentation graphique des résultats ainsi qu'une optimisation mathématique des paramètres.

3. 3. 1. Conditions expérimentales et domaine d'étude.

Le cyclohexène est utilisé en solution dans le nitrobenzène à la concentration de 4, 85 mole/l, afin qu'il n'y ait pas de problème de solubilité pour les catalyseurs. L'appareil d'oxydation est du type "sans recyclage d'oxygène" (voir partie expérimentale) ; les réactions sont initiées par de l'hydroperoxyde de tertiobutyle à la concentration de 10^{-2} mole/l. Des échantillons sont prélevés et analysés selon les méthodes habituelles mises au point pour les études précédentes. L'exemple d'une telle réaction est montré figure 19.

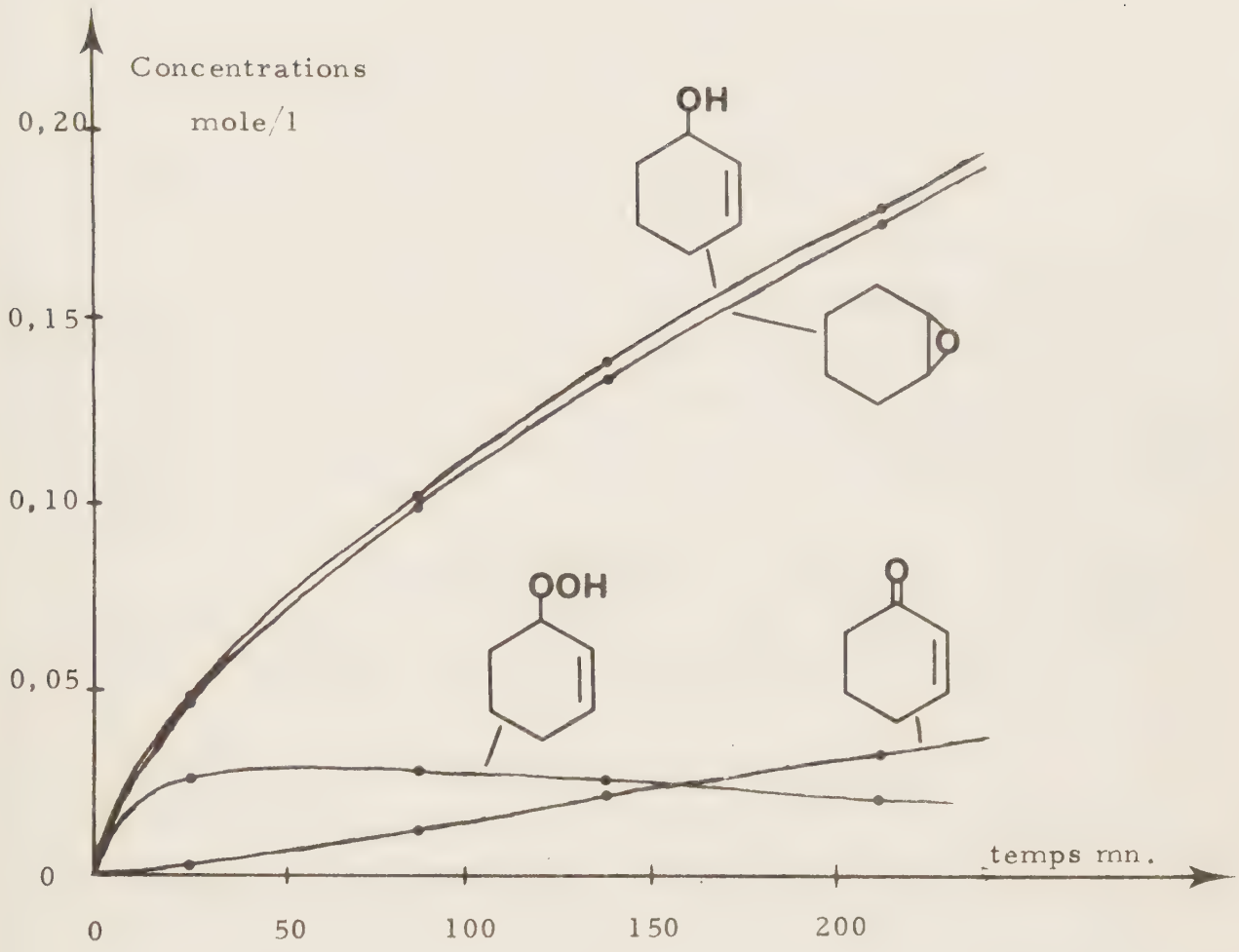


Figure 19

Exemple de réaction d'autoxydation du cyclohexène bicatalysée par Rh Cl(P Ph_3)$_3$ et Mo O_5, HMPT, H_2O.

Conditions : [cyclohexène]$_o$: 4, 85 moles/l ; Initiateur : t.Bu OOH : 10^{-2} mole/l

Température : 65° C ; Solvant : nitrobenzène

[Rh Cl (P Ph_3)$_3$] : 1, 5 . 10^{-3} mole/l ;

[Mo O_5, HMPT, H_2O] : 2, 0 . 10^{-3} mole/l.

Chaque expérience est caractérisée par :

- une concentration en $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$: R , dans un domaine
$0,66.10^{-3}$ à $2,34.10^{-3}$ mole/l

- une concentration en $Mo\,O_5$, HMPT, H_2O : M, dans un domaine
$1,16.10^{-3}$ à $2,84.10^{-3}$ mole/l

- une température T, dans un domaine 56,5 à 73,5° C.

Pour chaque expérience, les résultats sont relevés pour les trois temps de réaction 50, 100, 150 mn. Ces temps sont arbitraires, mais tiennent compte du fait que l'on aura à comparer les réactions très lentes avec des réactions rapides pour lesquelles nous n'avons pas voulu dépasser 15 % de conversion au-delà desquels risquent d'apparaître des réactions secondaires.

Nous avons consigné, dans le tableau 14, les principaux résultats des manipulations établies selon le plan d'expérience de la méthode du "Cube" et qui ont été traitées par programmation sur ordinateur.

3.3.2. Analyse de l'influence des paramètres.

Cette analyse porte, d'une part sur l'avancement de la réaction, d'autre part sur la sélectivité des produits de la réaction.

Le tableau 15 montre l'influence des paramètres décrite qualitativement, en terme de flèche ascendante lorsqu'un facteur croît , et descendante lorsqu'il décroît. Cette influence reste valable quel que soit le niveau des autres paramètres dans leur domaine d'étude.

3.3.2.1. Avancement de la réaction (vitesse de réaction)

L'avancement de la réaction mesure également la vitesse d'autoxydation de la réaction puisque le temps auquel il est établi est identique pour chaque expérience.

On remarque alors dans le tableau 15, que , seule parmi les effets croissants des paramètres, l'augmentation de concentration en catalyseur $Mo\,O_2$, HMPT, H_2O produit un ralentissement de la réaction.

Par ailleurs, nous avons montré, au terme d'une étude semblable, que la vitesse de formation de chaque produit de la réaction subissait de la même manière un ralentissement significatif.

Expériences N°	Paramètres R (mole/l)x 10^3	M (mole/l)x 10^3	T °C	t (1)	Avancement O_2 mole/l x 10^4	Sélectivités % molaire			
$0_{(2)}$	1,5	2,0	65	-1.0000	1640.0002	42.9624	37.2807	5.4624	14.2543
				-1.0000	1710.0002	36.8131	41.4835	3.2967	18.4065
				-1.0000	1460.0002	39.3063	42.1955	2.6901	15.6069
				-1.0000	1570.0002	39.1612	40.9356	2.3391	17.5438
				-1.0000	1660.0002	38.6111	40.0000	4.1666	17.2222
				0.0000	2560.0004	43.3333	39.6969	5.8181	10.1515
				0.0000	2640.0004	39.6160	43.4554	6.1082	10.8202
				0.0000	2240.0004	41.2547	42.7756	5.5133	10.4562
				0.0000	2430.0004	41.3162	41.3162	5.6672	11.7001
				0.0000	2600.0004	40.5723	42.5925	6.0606	10.7744
				1.0000	3100.0004	43.6666	41.2878	7.5757	7.4494
				1.0000	3230.0004	40.8963	43.8375	7.5630	7.7030
				1.0000	2900.0004	41.9642	43.7500	6.8452	7.4404
				1.0000	3070.0004	41.8410	42.5383	7.2524	8.3682
				1.0000	3200.0004	41.2782	43.0093	7.7230	7.9893
1	1,0	1,5	60	-1.0000	830.0001	40.0000	42.5000	1.5000	16.0000
				0.0000	1430.0002	44.7852	42.3312	1.8404	11.0429
				1.0000	1790.0002	45.3201	42.3645	2.9556	9.3596
2	1,0	2,5	60	-1.0000	360.0000	46.0784	42.1568	0.9803	10.7843
				0.0000	560.0001	44.8051	48.0519	1.2967	5.8441
				1.0000	680.0001	45.2631	50.0000	1.5789	3.1578
3	2,0	2,5	60	-1.0000	1860.0002	34.7366	36.3157	3.9473	25.0000
				0.0000	2870.0004	39.5705	38.8036	5.5214	16.1042
				1.0000	3650.0004	40.9580	39.5209	7.3053	12.2155
4	2,0	1,5	60	-1.0000	2550.0004	29.2452	30.5660	5.2830	34.9056
				0.0000	4080.0004	35.8862	33.0415	7.7680	23.3041
				1.0000	4930.0009	36.5285	34.8877	9.4991	19.0846
5	1,0	1,5	70	-1.0000	1210.0002	43.4210	46.0526	2.6315	7.8947
				0.0000	1840.0002	44.3010	45.5914	4.3010	5.8064
				1.0000	2280.0004	44.4250	45.2961	5.4006	4.8780
6	1,0	2,5	70	-1.0000	500.0000	54.0372	38.5093	0.6211	6.8322
				0.0000	790.0001	50.5666	44.8997	1.0462	3.4873
				1.0000	950.0001	49.6265	47.3880	1.1194	1.8656
7	2,0	2,5	70	-1.0000	2430.0004	40.0534	41.6095	5.4794	12.8424
				0.0000	3640.0004	43.1844	42.1534	8.1328	6.5292
				1.0000	4440.0009	43.3516	42.8985	9.4685	4.2512
8	2,0	1,5	70	-1.0000	4200.0009	32.7387	34.6274	9.2339	23.3997
				0.0000	6260.0009	35.9119	38.3250	11.9943	13.7686
				1.0000	7350.0009	36.2049	39.9029	13.2201	8.6719
9	0,66	2	65	-1.0000	310.0000	50.7042	39.4366	1.4084	8.4507
				0.0000	510.0000	51.5000	40.0000	1.5000	7.0000
				1.0000	660.0001	51.4893	40.4255	1.7021	6.3829
10	1,5	2,84	65	-1.0000	1010.0001	46.2525	39.8734	3.1645	10.7594
				0.0000	1640.0002	45.3389	41.5254	5.2966	7.8389
				1.0000	2080.0004	45.4385	42.8070	6.1403	5.6140
11	2,34	2,0	65	-1.0000	3340.0004	34.6298	35.1317	8.1555	22.0828
				0.0000	5020.0009	37.6569	38.6610	8.7866	14.8953
				1.0000	6120.0009	39.2422	39.2422	11.3667	10.1488
12	1,5	1,16	65	-1.0000	3130.0004	32.5945	33.1160	7.8226	26.4667
				0.0000	4780.0009	36.4921	36.9077	9.4763	17.1238
				1.0000	5850.0009	38.7231	38.3067	10.8256	12.1443
13	1,5	2,0	73,5	-1.0000	1640.0002	41.3654	40.9638	5.8232	11.8473
				0.0000	2700.0004	43.3628	43.9528	7.5221	5.1622
				1.0000	3710.0004	43.9086	44.6700	8.1218	3.2994
14	1,5	2,0	56,5	-1.0000	920.0001	42.5992	34.6570	2.8880	19.8555
				0.0000	1530.0002	42.9223	38.3561	5.4794	13.2420
				1.0000	2020.0002	43.4163	40.9252	6.2277	9.4306

Tableau 14

Résultats obtenus pour les diverses réactions d'autoxydation établies selon le plan d'expérience.

(1) : le paramètre "temps de réaction" est indiqué en unités normées - 1, 0, 1 correspondant respectivement à 50, 100, 150 mn.

(2) : Cinq expériences sont regroupées avec le N° 0.

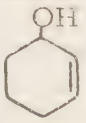
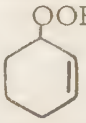
Paramètres	Avancement de la réaction (1)	Sélectivité des produits			
	O_2				
R						
M						
T						
t						

Tableau 15

Influence des paramètres (effets principaux) sur l'avancement de la réaction et la sélectivité des produits de la réaction.

(Ces effets principaux sont sous significatifs).

(1) l'avancement de la réaction est ici équivalent à la vitesse de réaction.

3. 3. 2. 2. Sélectivité des produits de la réaction.

La sélectivité molaire des produits de la réaction ne tient pas compte des produits lourds susceptibles de se former dans le milieu.

Ceci provient du fait qu'il est difficile d'entreprendre leur analyse quantitative pour de faible taux de conversion (voir partie expérimentale).

Dans notre cas les taux de conversion sont compris entre 1 et 15 %. A l'aide des réactions ayant un taux de conversion suffisant, nous avons pu cependant évaluer leur importance à environ 10 % de la masse de produits oxydés. Dans ces proportions, nous ne pensons pas qu'il puisse nuire à l'analyse qualitative du tableau 15.

Le calcul des sélectivités s'effectue donc de la manière suivante : par exemple pour l'époxyde :

$$\text{Sélectivité en époxyde} = \frac{[\text{époxyde}]}{[\text{époxyde}] + [\text{alcool}] + [\text{cétone}] + [\text{hydroperoxyde}]}$$

Dans le tableau 15, on note que les sélectivités en époxyde et alcool varient toujours parallèlement ; d'autre part, cette variation est l'inverse de celle de l'hydroperoxyde quel que soit le paramètre étudié.

La nature de ces trois produits ainsi que leurs évolutions relatives mettent en évidence le caractère primordial de la réaction d'apoxydation.

$$\text{hydroperoxyde} \xrightarrow{\text{oléfine}} \text{époxyde} + \text{alcool}$$

Pour favoriser globalement cette transformation, il faudra donc,toujours d'après le tableau 15, diminuer R, augmenter M, T, t. Cependant, on remarque qu'un accroissement des paramètres T et t entraîne conjointement une augmentation de sélectivité en cétone.

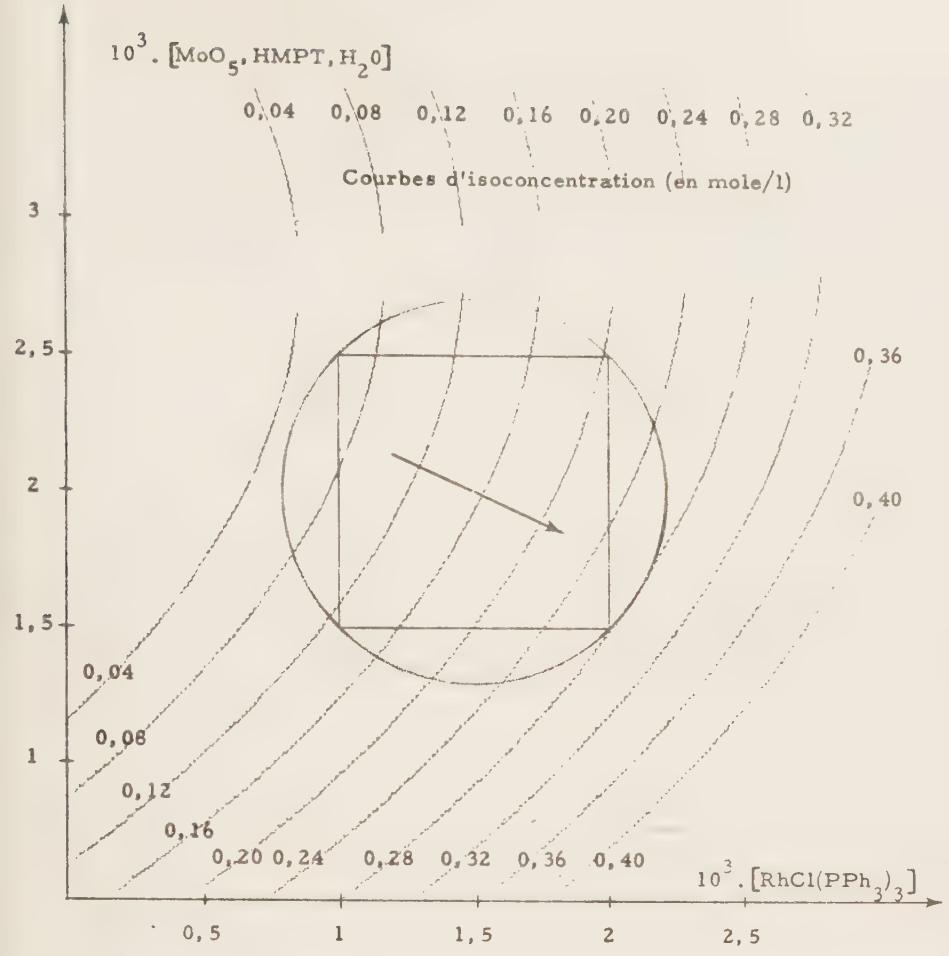
On en arrive ainsi à la conclusion suivante : pour favoriser, au maximum, la sélectivité d'époxyde (mais aussi d'alcool) il faudra, à une température T et à un temps de réaction t, donnés, diminuer la concentration du catalyseur Rhodium (R) et augmenter celle du molybdène (M).

3. 3. 2. 3. Conséquences.

La conclusion précédente porte sur les conditions d'évolution des paramètres pour avoir la meilleure sélectivité possible en époxyde. Or, pour ces mêmes conditions, on observe que la vitesse de réaction décroît en entraînant simultanément une décroissance de la vitesse de formation de l'époxyde.

Il en résulte donc deux effets antagonistes : plus la sélectivité en époxyde sera bonne, plus la quantité d'époxyde formée sera faible. Ceci est vrai sur le plan qualitatif, dans nos conditions d'expérience et en particulier dans le domaine d'étude des différents paramètres.

L'étude quantitative montre également ces deux effets inverses représentés graphiquement dans la figure 20.



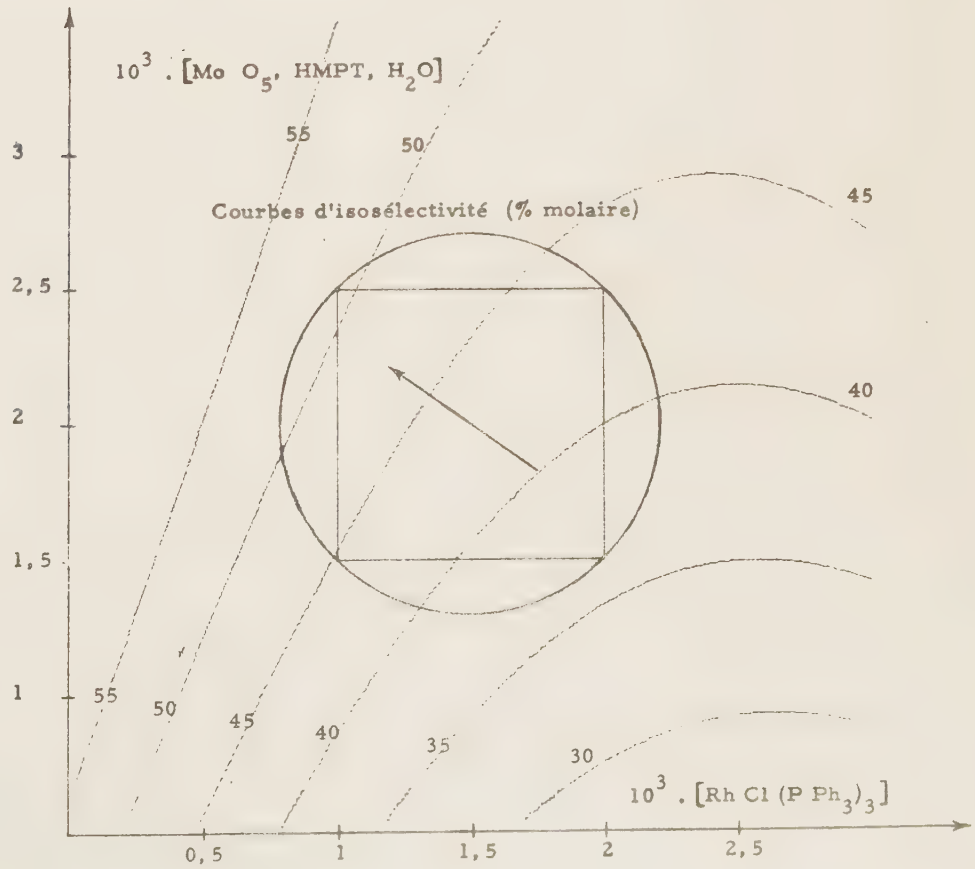


Figure 20

Aspect quantitatif de l'évolution des sélectivités et des concentrations en époxyde.

Paramètres constants :

Température : 70° C

Temps de réaction : 2 heures.

Dans ces conditions, il ne nous a pas paru nécessaire d'entreprendre une optimisation de la réaction d'autoxydation bicatalysée du cyclohexène, puisqu'elle conduirait à faire un choix arbitraire entre sélectivité et rendement de l'époxyde ; l'augmentation de l'un ayant un effet antagoniste sur l'autre.

3.4. DISCUSSION

Cette étude statistique de l'autoxydation du cyclohexène bicatalysée par Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ et Mo O_5, HMPT, H_2O nous a montré qu'il existe la possibilité d'obtenir de bonnes sélectivités en époxyde et alcool (c'est-à-dire voisins de 50 %).

L'effet antagoniste qui existe entre la sélectivité et le rendement , est génant puisqu'il revient à atténuer l'effet accélérateur de Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ sur la vitesse d'autoxydation , au profil d'une meilleure sélectivité en époxyde.

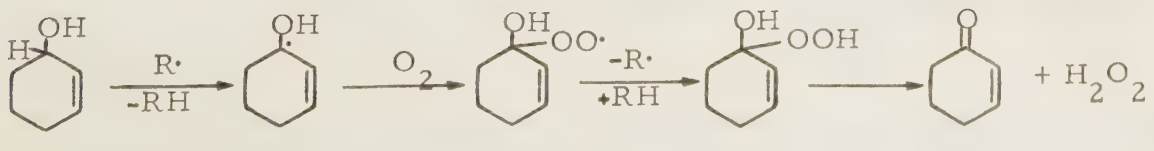
Il existe cependant d'autres paramètres dont l'étude pourrait apporter des améliorations à cet effet, ce sont principalement la concentration en oléfine et l'effet de solvant.

Les résultats donnés dans le tableau 15, montrent que pour certaines réactions (6 et 9) , la sélectivité en époxyde dépasse 50 % c'est-à-dire le seuil théorique que fixait l'équation (3. 3) . Il faut noter que ces réactions ont de faibles taux de conversion, pour cela, nous avons tenu compte du fait que l'hydroperoxyde de tertiobutyle mis comme initiateur puisse également tenir lieu d'agent époxydant pour une valeur arbitraire de 70 % , c'est-à-dire que nous avons déduit 7.10^{-3} mole/l. des concentrations en époxyde réellement trouvées. Les résultats du tableau 15 tiennent déjà compte de cette correction.

Il existe plusieurs possibilités pour expliquer la sélectivité en époxyde supérieure à 50 %.

La première pourrait impliquer la présence de produits lourds dont l'analyse quantitative est très aléatoire aux faibles degrés d'avancement de la réaction. Leur introduction dans les calculs , pourrait, selon leur importance , ramener la sélectivité réelle en époxyde à une valeur inférieure à 50 %.

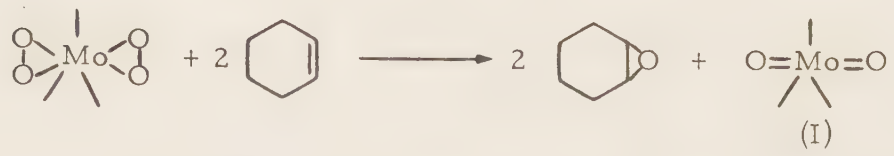
Une autre explication possible est la formation de peroxyde d'hydrogène à partir du cyclohexène-2-ol selon le schéma réactionnel (3. 4).



(3. 4)

Dans ces conditions, on forme un agent époxydant (H_2O_2) différent de l'hydroperoxyde de cyclohexényle habituellement impliqué dans la réaction.

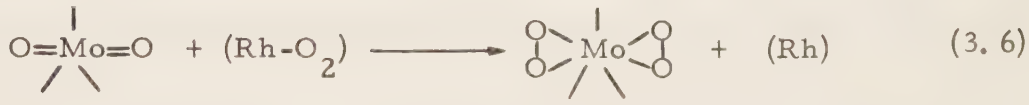
Enfin, il existe une autre hypothèse nous ramenant à l'activation de l'oxygène moléculaire par Rh Cl ($P\ Ph_3$)$_3$. Le catalyseur Mo O_5 , HMPT, H_2O agit directement comme agent époxydant par l'intermédiaire de ses ponts peroxydiques (94) , et pour lequel on peut envisager la réaction (3.5).



(3. 5)

(I)

On peut alors envisager une réactivation de (I) par une molécule d'oxygène activé par un complexe de rhodium (Rh-O_2 selon le schéma (3. 6)



(3. 6)

Nous avons vu dans le chapitre précédent (page 85) dans quelles conditions pourrait subsister une activation de l'oxygène moléculaire sur le rhodium. Cette condition est une évolution radicalaire très lente de la réaction dans laquelle justement, se placent les réactions pour lesquelles nous envisageons ces hypothèses.

Ces hypothèses émises pour expliquer le dépassement des 50 % de sélectivité en époxyde, n'empêche pas que le principe de l'autoxydation du cyclohexène bicatalysée par Rh Cl ($P\ Ph_3$)$_3$ et Mo O_5, HMPT, H_2O , reste pour l'essentiel, celui représenté par les équations (3. 1) à (3. 3.).

Cette étude préliminaire, a permis de confirmer le principe de l'autoxydation bicatalysée et de montrer l'influence de certains paramètres sur celle-ci.

Sa conception originale permet, dans un même milieu et en phase homogène, de produire l'agent époxydant à une vitesse appréciable grâce à Rh Cl ($P\ Ph_3$)$_3$ et d'effectuer l'époxydation grâce au deuxième catalyseur Mo O_5, HMPT, H_2O.

Ainsi on obtient principalement l'époxyde et l'alcool allylique de la même oléfine.

Cette méthode se distingue de procédés plus généraux, tel que, en particulier, le procédé HALCON (96 a, b) qui s'effectue en deux étapes distinctes, au moyen d'un agent époxydant étranger à l'oléfine traitée (3. 5, 3. 6).

+ acétophénone

+ méthylphényl carbinol (3. 5)

(3. 6)

Dans une éventuelle généralisation du procédé, le caractère coûteux du complexe Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ peut représenter, a priori, un obstacle à sa rentabilité. En fait, d'après le principe même de cette autoxydation bicatalytique dans laquelle Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ a le rôle d'accélérer la réaction radicalaire d'autoxydation, nous pensons que l'on puisse remplacer celui-ci par un autre catalyseur ayant le même rôle mais moins coûteux, comme par exemple un complexe de Cobalt.

D'une façon encore plus générale et sans modifier le principe fondamental de cette réaction, nous pensons que l'on puisse, d'une part, substituer à Rh Cl $(P\ Ph_3)_3$ d'autres types complexes de métaux de transition et d'autre part, substituer à Mo O_5, HMPT, H_2O d'autres types de catalyseurs d'époxydation (Mo, W, V, Nb...).

4 CONCLUSION

L'étude du mécanisme de l'autoxydation du cyclohexène catalysée par Rh Cl $(P\,Ph_3)_3$ a été entreprise sur le plan cinétique, pour la réaction d'autoxydation mais aussi au niveau de la décomposition catalytique de l'hydroperoxyde de cyclohexényle.

L'autoxydation est de nature radicalaire , et le produit principal de la réaction est l'hydroperoxyde. Son étude cinétique a permis d'établir une loi de vitesse dont l'expression est la suivante :

$$V = -\frac{d[O]_2}{dt} = k \,.\, [\text{oléfine}] \,.\, [\text{hydroperoxyde}]^{1/2} \,.\, [\text{catalyseur}]^{1/2}$$

Le rôle du catalyseur a été clairement discerné : il intervient au niveau de l'étape d'initiation de la réaction par une décomposition radicalaire de l'hydroperoxyde. Soit v la vitesse de décomposition de l'hydroperoxyde catalysée par Rh Cl $(P\,Ph_3)_3$, l'étude cinétique montre qu'après une étape transitoire :

$$v = -\frac{d[ROOH]}{dt} = k''.[\text{hydroperoxyde}].[\text{catalyseur}]$$

Les vitesses d'autoxydation de l'oléfine et de décomposition de l'hydroperoxyde sont parfaitement liées par la relation :

$$V = k'.[\text{oléfine}].(v)^{1/2}$$

dans laquelle k' est une constante de vitesse caractéristique de l'oléfine.

L'étape transitoire observée lors de la décomposition de l'hydroperoxyde est une étape de décomposition rapide. Elle a été interprétée en terme d'une évolution du catalyseur vers une forme moins active, contrairement à l'hypothèse habituelle d'une désactivation du catalyseur.

Le modèle catalytique que nous avons proposé est un mécanisme de type Haber-Weiss pour lequel l'action du catalyseur sur l'hydroperoxyde s'effectue selon un transfert monoélectronique par oxydo-réduction du métal.

$$\text{Rh (I)} + \text{ROOH} \longrightarrow \text{Rh(II) OH} + \text{RO}\cdot$$
$$\text{Rh(II) OH} + \text{ROOH} \longrightarrow \text{Rh (I)} + \text{RO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$$
$$\text{Rh (II) OH} + \text{ROOH} \longrightarrow \text{Rh(III)(OH)}_2 + \text{RO}\cdot$$
$$\text{Rh(III)(OH)}_2 + \text{ROOH} \longrightarrow \text{Rh(II) OH} + \text{RO}_2\cdot + \text{H}_2\text{O}$$

Ce modèle pour lequel nous avons pu déterminer les constantes de vitesse permet de rendre compte de l'ensemble des résultats. En effet, il rend compte, d'une part de l'étape transitoire dans laquelle le catalyseur évolue des formes actives Rh(I) et Rh(II) vers une forme moins active Rh(III) et d'autre part de la cinétique réactionnelle lorsque l'état stationnaire des espèces catalytiques a été atteint.

L'ensemble de ces résultats montre que dans nos conditions aucune place ne peut être laissée à une éventuelle activation de l'oxygène moléculaire par $Rh\,Cl(P\,Ph_3)_3$.

Dans un but d'application, l'enseignement que nous avons retiré de cette étude nous a permis d'établir, toujours à partir du cyclohexène, le principe d'une autoxydation "époxydante". Pour cela, nous avons utilisé deux catalyseurs $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$ et $Mo\,O_5$, HMPT, H_2O ayant chacun une action spécifique. L'autoxydation conduit alors directement et en phase homogène à la formation d'époxyde et d'alcool allylique. Nous pensons que ce modèle puisse être facilement étendu à l'utilisation d'autres couples de catalyseurs.

5 PARTIE EXPERIMENTALE

5 - PARTIE EXPERIMENTALE

5 - 1 APPAREILS.

Les analyses chromatographiques ont été effectuées sur un appareil Hewlett-Packard F et M 700 à détection par catharométre, relié à un intégrateur analogique Kent chromolog 2. Les titrations de l'analyse iodométrique ont été mesurées en courant polaire par deux électrodes de platine sur potentiographe E 436 Métrohm-Hérisau. Les différents spectres ont été effectués sur les appareils suivants : ultraviolet-visible, Perkin-Elmer 137 UV ; infrarouge, Perkin-Elmer 337 ; résonance magnétique nucléaire, Varian A 60 et EM 360 ; résonance paramagnétique électronique, Varian type E 3 ; spectres de masse, AEI MS-9. Les mesures de poids moléculaires ont été faites par osmométrie à tension de vapeur sur appareil Knauer.

5 - 2 REACTIFS.

Acide acétique : Prolabo, pur cristalisable.

Azote : Air liquide, type R ($O_2 \leqslant 10$ VpM), passé à travers desséchants avant utilisation.

α-α'- Azoisobutyronitrile : Merck, pour synthèse.

Benzène : S.D.S., puran, déposé sur sodium.

Chlorobenzène : Prolabo pur, distillé avant utilisation.

Cyclohexanol : Technique.

Cyclohexen-2-ol-1 : Aldrich.

Cyclohexen-2-one-1 : Aldrich.

Eau oxygénée : Prolabo, 110 volumes "Electro" pour analyses.

Epoxy-1,2-cyclohexane : Aldrich.

Hexaméthylphosphoramide : Koch-Light Laboratories L T D, pure.

Hexène-1 : Aldrich, $n_D^{20} = 1,3878$.

Hydroquinone : Prolabo, pure.

Hydroperoxyde de tertiobutyle : Schuchardt tech $\geq$ 79,5 % le reste est constitué de peroxyde de ditertiobutyle, d'eau et de tertiobutanol $n_D^4 = 0,90 - 0,91$. D'abord séché sur sulfate de magnésium anhydre, il est séparé par dis-

tillation fractionnée sous pression réduite. On obtient un produit pur à 96 % (déterminé par analyse iodométrique). Il est conservé sur sulfate de magnésium anhydre à ≃ 5° C.

Iodure de sodium : Prolabo, pur-sec, il est utilisé en solution saturée dans l'isopropanol.

Isopropanol : Billaut, séché sur sulfate de magnésium anhydre et rectifié.

Méthyl-2-nitroso-2-propane : A été synthétisé par E. FLESIA (59) selon la méthode décrite par EMMONS (97).

p-Nitro-aniline : Prolabo, pure, PF. 147° C.

Nitrobenzène : Prolabo, pur, distillé sous pression réduite avant utilisation.

N-phényl- α -naphtylamine : Prolabo, recristallisé par deux fois dans un mélange éthanol-eau . PF = 62° C.

N-phényl- β -naphtylamine : Prolabo, recristallisé dans un mélange éthanol-eau PF = 108° C.

Oxygène : Air liquide,

Thiosulfate de sodium : Merck, Tritisol 0,1 N pour 1 litre.

Toluène : S.D.S. purifié, chromatographiquement pur.

Trichlorure de rhodium hydraté : Comptoir Lyon-Alemand.

5 - 3 PRODUITS SYNTHETISES.

5.3.1. Tris (triphénylphosphine) chloro-rhodium : $Rh\,Cl\,(P\,Ph_3)_3$.

Ce complexe est obtenu par action de la triphénylphosphine sur le trichlorure de rhodium hydraté, sous azote, dans l'éthanol ordinaire à ébullition selon la méthode décrite par WILKINSON (34).

$$Rh\,Cl_3 + 4\,P\,(C_6H_5)_3 \longrightarrow Rh\,Cl\,[P\,(C_6H_5)_3]_3 + Cl_2\,P\,(C_6H_5)_3$$

$$Cl_2\,P\,(C_6H_5)_3 + H_2O \longrightarrow O\,P\,(C_6H_5)_3 + 2H\,Cl$$

5.3.2. Oxodiperoxoaquohexaméthylphosphoramido molybdène VI.

$Mo(O_2)_2 O$, HMPT, H_2O

Ce produit a été synthétisé selon la méthode de MIMOUN (93) à partir de 10 g de $Mo O_3$, 80 ml d'eau oxygénée (110 volumes), 12,25 g d'hexaméthyl phosphoramide avec un rendement d'environ 60 % (98).

Le dosage de l'oxygène peroxydique par analyse iodométrique permet d'attribuer au produit obtenu une pureté de 98 %.

5.3.3. Cyclohexène.

Nous avons pu disposer d'une grande quantité de cyclohexène obtenu par déshydratation du cyclohexanol par l'acide phosphorique en continu sur réacteur de 10 litres (99).

Le cyclohexène stocké sur alumine est séché sur chlorure de calcium et distillé sous azote avant d'être utilisé dans les réactions d'autoxydation.

5.3.4. Cyclohexen-2-hydroperoxy-1 (hydroperoxyde de cyclohexényle).

L'hydroperoxyde de cyclohexényle a été obtenu à partir de l'autoxydation du cyclohexène.

Montage : Un ballon tricol de 4 litres est muni d'un plongeant fritté relié à un système de recyclage de l'oxygène, d'un réfrigérant à criculation d'alcool (-10° C) relié à l'autre partie de la boucle de recyclage de l'oxygène, et d'un thermomètre. Le ballon est placé dans un bain chauffant et son agitation est assurée par un agitateur magnétique.

Réaction : Le cyclohexène (2,2 L $\simeq$ 22 moles) préalablement distillé sous azote, est oxydé à 60° C en présence d'α α' azoisobutyronitrile pendant 12 heures. On absorbe ainsi 0,51 mole d'oxygène correspondant à un avancement théorique de la réaction de 2,3 %. L'hydroperoxyde de cyclohexényle est le produit principal de la réaction.

Séparation : On élimine rapidement le cyclohexène de la solution oxydée, sous une pression réduite de 100 mm. L'hydroperoxyde est séparé de ce distillat par distillation fractionnée sous pression réduite. Nous avons réussi à isoler une coupe (Eb . 39° C / 0,10 mm Hg) dont la pureté déterminée par analyse iodométrique est 95 %.

5 - 4 METHODES D'ANALYSES.

5.4.1. Analyses chromatographiques en phase gazeuse.

5.4.1.1. - des produits d'oxydation du cyclohexène.

Colonne : imprégnation de silicone GE XE 60 à 15 % sur support chromosorb W. AW 60/80 mesh ; longueur : 3 m ; diamètre intérieur : 4 mm.

Conditions : température de la colonne 140° C ; température de l'injecteur 180° C ; gaz vecteur : hydrogène, débit 60 ml/mn ; volume de l'échantillon injecté : 3 µl.

Les produits sortent dans l'ordre suivant : cyclohexène, époxy-1,2-cyclohexane, cyclohexen-2-ol-1, cyclohexen-2-one-1.

5.4.1.2. - de l'eau.

Colonne : support chromosorb 101 60/80 mesh sans imprégnation ; longueur : 1,6 m ; diamètre intérieur : 4 mm.

Conditions : température de la colonne 160° C ; gaz vecteur : hydrogène, débit 200 ml/mn ; volume d'échantillon injecté : 3 µl.

5.4.1.3. - de l'oxygène.

Colonne de 30 cm de longueur et 4 mm de diamètre intérieur remplie de tamis moléculaire 4 A. Les températures d'injection et de colonne sont de 25°C ; gaz vecteur : hydrogène à un débit de 60 ml/mn ; volume d'échantillon injecté : 4 cm^3. L'oxygène sort avant l'azote.

5.4.2. Analyses iodométriques.

5.4.2.1. - de l'hydroperoxyde de cyclohexényle (100).

Dans un ballon bicol de 100 ml muni d'un réfrigérant, on fait passer un courant de dioxyde de carbone. On ajoute successivement 40 cm^3 d'isopropanol, 2 cm^3 d'acide acétique glacial, 5 cm^3 de solution saturée de Na I et la solution à doser. On porte à ébullition et on maintient le reflux 10 mn pendant lesquelles CO_2 barbote à travers la solution. Le mélange est refroidi et l'iode libéré, dosé par une solution de thiosulfate de titre approprié (0,1 N ; 0,05 N ; 0,01 N).

5.4.2.2. - de peroxyde de dialcoyle (100).

Dans le même appareillage que précédemment, on place 40 cm^3 d'acide acétique glacial, 1 cm^3 d'acide iodhydrique à 57 % et la solution à doser. On chauffe à 60° C pendant 20 mn. toujours sous courant de gaz carbonique. Puis la solution est refroidie, diluée par 50 cm^3 d'eau bouillie et dosée.

Cette méthode énergique d'analyse mesure la totalité de l'oxygène actif contenu dans l'échantillon. Si l'on veut doser les fonctions peroxydes dans un mélange hydroperoxyde-peroxyde, il convient donc d'effectuer la différence entre les résultats des deux analyses iodométriques.

5.4.3. Dosages spectrophotométriques.

5.4.3.1. - de la N-phényl - α - naphthylamine (N ϕ α N).

Le dosage spectrophotométrique dans le visible s'effectue sur le composé azo , obtenu par couplage azo de la N ϕ α N, avec la p.nitroaniline diazotisée.

- Diazotation de la p.nitroaniline.

Dans un erlen de 100 ml contenant 50 cm^3 d'acide acétique glacial, on solubilise 105 mg ($15,2 . 10^{-4}$ mole) de p. nitroaniline et on ajoute, par petites portions 105 mg ($7,6 . 10^{-4}$ mole) de nitrite de sodium. La réaction se déroule à

température ambiante. L'agitation est assurée par un agitateur magnétique.

- Copulation azoïque :

Les échantillons réactionnels contenant la N ϕ α N à doser sont convenablement dilués dans du benzène.

La réaction de copulation est effectuée dans une fiole jaugée dans laquelle on met 20 cm^3 d'acide acétique glacial, la solution benzénique de N ϕ α N un volume de la solution de sel de diazonium correspondant sensiblement à 1,5 fois la quantité théorique nécessaire pour la copulation. On complète le volume de la fiole avec l'acide acétique glacial et on dose par spectrophotométrie dans le visible à λ = 530 nm ($\epsilon \simeq 25000$ $l.mole^{-1}.cm^{-1}$).

La mesure de la densité optique est prise au maximum de son évolution au cours du temps.

5.4.3.2. - de la N-phényl- β -naphthylamine.

Les conditions de dosage sont les mêmes que précédemment (λ = 540 nm, $\simeq$ 20500 $l.mole^{-1}.cm^{-1}$). Dans ce cas la mesure de la densité optique est prise immédiatement après réaction, car elle décroît lentement au cours du temps.

5 - 5 IDENTIFICATION DES PRODUITS D'OXYDATION DU CYCLOHEXENE.

L'époxy-1,2 -cyclohexane, le cyclohexen-1-ol-3, la cyclohexen-1-one-3 et l'eau ont été identifiés par chromatographie en phase gazeuse au moyen des produits de référence. L'hydroperoxyde de cyclohexényle est mis en évidence par l'analyse iodométrique et par sa réduction en cyclohexene-1-ol-3 en présence de triphénylphosphine.

5 - 6 ANALYSE QUANTITATIVE DES PRODUITS D'OXYDATION DU CYCLOHEXENE.

Dans le but de connaître l'évolution au cours du temps, des concentrations en différents produits de la réaction, on a adopté le schéma d'analyse suivant, sur chaque prise d'échantillon :

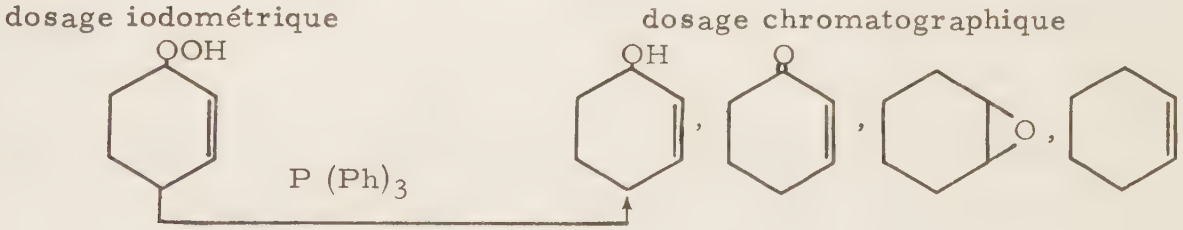
a) Un volume connu de l'échantillon ($\simeq$ 1 cm^3) est analysé par iodométrie On en déduit la concentration en hydroperoxyde.

b) Sur une autre partie du même échantillon, de volume ($\simeq$ 1 cm^3) et de masse connue :

- On transforme, à froid, l'hydroperoxyde en alcool par un excès de triphénylphosphine (proportion 1,5/1).
- On ajoute une masse connue d'étalon interne (toluène pour l'autoxydation du cyclohexène, chlorobenzène pour la décomposition de l'hydroperoxyde de cyclohexényle) et on analyse par chromatographie en phase gazeuse avec intégration automatique des pics.

On en déduit la concentration en différents produits analysés.

La valeur de la concentration en cyclohexene-1-ol réellement présente dans l'échantillon est égale à la différence des concentrations en cyclohexen-1-ol trouvé par chromatographie et de l'hydroperoxyde trouvé par iodométrie.



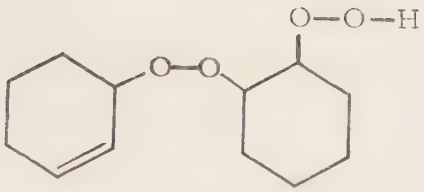
Analyse quantitative des produits lourds.

On appelle "produits lourds", les produits qui n'apparaissent pas lors de l'analyse chromatographique. Leur analyse quantitative s'effectue en poids puisqu'on ne connaît pas exactement la composition de ces produits. On obtient une évaluation pondérale de ceux-ci par différence entre le poids total de l'échantillon et le poids des produits chromatographiés.

5.6.1. Limites de l'analyse quantitative.

Pour le dosage de l'hydroperoxyde.

L'analyse, elle-même, a une bonne reproductibilité et on peut estimer la précision de la mesure à 1-2 %. Cependant, il est certain que la méthode ne puisse faire de différences entre la fonction hydroperoxyde du cyclohexène et celle d'un dimère (par exemple du type dimère de Stephen I (38) ou celle d'un polymère du même type (39) qui sont des produits secondaires de toute autoxydation de cyclo-oléfines (37, 38, 39).



I

Dans ces conditions, le traitement de ce produit pur $P(C_6H_5)_3$ ne conduira pas au cyclohexene-2-ol-1 normalement attendu et la concentration en alcool réellement présent dans le milieu s'en trouvera d'autant plus affaibli.

A notre connaissance, il n'y a pas de méthode d'analyse qui puisse éviter cela dans nos conditions (produits lourds en quantité relativement importante et de natures imprécises).

Pour l'utilisation simultanée de deux méthodes différentes.

L'hydroperxoyde présent dans la réaction représente plusieurs fois la quantité d'alcool. Si bien que l'erreur relative, commise sur le dosage de l'alcool obtenu par différence entre deux méthodes, est sensiblement égale à la somme des erreurs relatives des deux méthodes multipliée par le rapport hydroperoxyde sur alcool.

- En conclusion, le cyclohexene-2-ol-1 sera très difficile à doser.

La figure 2 page 14 en est un exemple, les causes sont :

. l'utilisation de deux méthodes différentes,

. une faible proportion d'alcool devant celle de l'hydroperoxyde,

. la présence vraisemblable d'hydroperoxydes autres que l'hydroperoxyde de cyclohexényle.

5 - 7 APPAREILLAGES ET MANIPULATIONS.

5 .7.1. Appareillage avec recyclage de l'oxygène.

Ce montage sert à l'autoxydation du cyclohexène de façon à éviter que la dissolution de l'oxygène dans la solution soit une limite physique de la consommation d'oxygène.

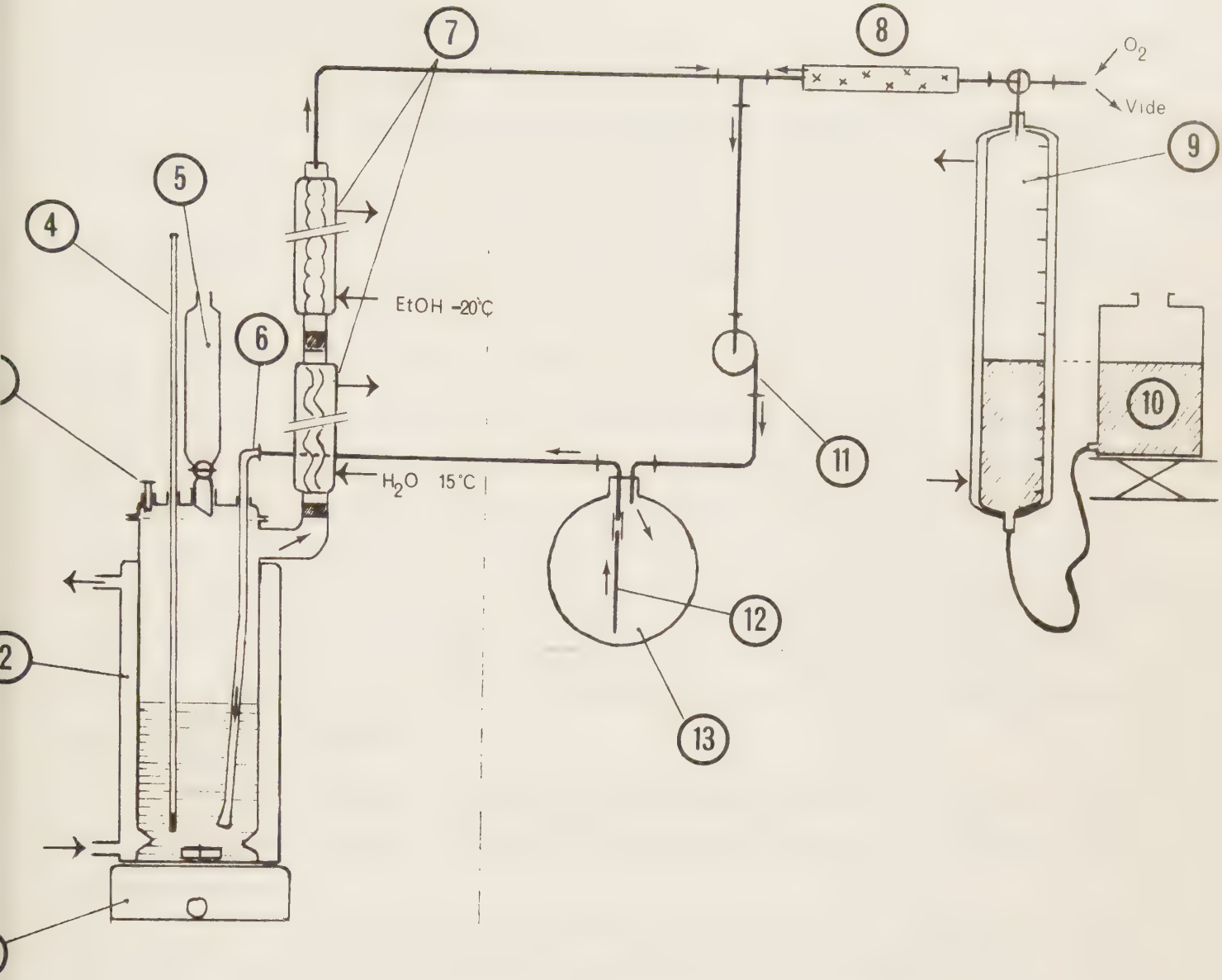


Figure 21 - Montage avec recyclage d'O_2

1 Agitateur magnétique.

2 Réacteur de 200 ml à double enveloppe thermostaté à la température de la réaction.

3 Orifice muni d'un septum pour la prise des échantillons.

4 Thermomètre.

5 Ampoule à brome.

6 Bulleur d'oxygène.

7 Réfrigérants à eau et alcool.

8 Piège à $Ca\ Cl_2$.

9 Vase gradué de 2 litres à double enveloppe thermostaté à 30° C.

10 Vase de Mariotte contenant de l'eau saturée de Na Cl.

11 Pompe à gaz.

12 Débitmètre.

13 Vase pour l'expansion du gaz.

On l'utilise lorsque :

- les vitesses d'oxydation sont relativement grandes,
- on désire effectuer de nombreux prélèvements dans le mélange réactionnel.

La figure 21 représente ce montage dans lequel tous les éléments de liaison sont en verre. Le volume des solutions utilisées est de 160 cm^3.

Mise en oeuvre d'une manipulation.

L'appareillage est rempli d'oxygène pur à la pression atmosphérique et les fluides thermostatiques sont mis en action. Puis, on introduit dans le réacteur, par l'ampoule à brome, une partie de la charge de solution cyclohexénique (110 cm^3) contenant ou non l'initiateur. Lorsque celle-ci atteind la température du réacteur, on introduit l'autre partie de la charge (50 cm^3) qui entraîne le catalyseur. On augmente alors l'agitation et on démarre la circulation d'oxygène. Le temps zéro est repéré. La température de réaction est très rapidement atteinte dans ces conditions.

On suit l'évolution de l'absorption d'oxygène sur le vase gradué, relié à un vase de Mariotte, ce système permettant de travailler sous pression atmosphérique.

On prélève des échantillons de 2,5 cm^3 au moyen d'une seringue, à travers un septum. On garde ces échantillons dans la carboglace jusqu'à l'analyse.

5.7.2. Montage sans recyclage de gaz.

5.7.2.1. - Autoxydations.

La figure 22 représente ce montage. Le volume des solutions utilisées est généralement de 60 cm^3, le volume du vase gradué : 500 ml. Mis à part le recyclage de l'oxygène et les volumes de solutions utilisées, le principe de mise en œuvre est le même que précédemment.

Ce montage a été utilisé essentiellement pour l'étude du couple de catalyseur Rhodium-Molybdène et pour l'étude de l'effet de l'hydroperoxyde de cyclohexényle sur l'autoxydation (dans ce cas, l'hydroperoxyde en solution a été ajouté à l'équilibre des températures à l'aide d'une seringue).

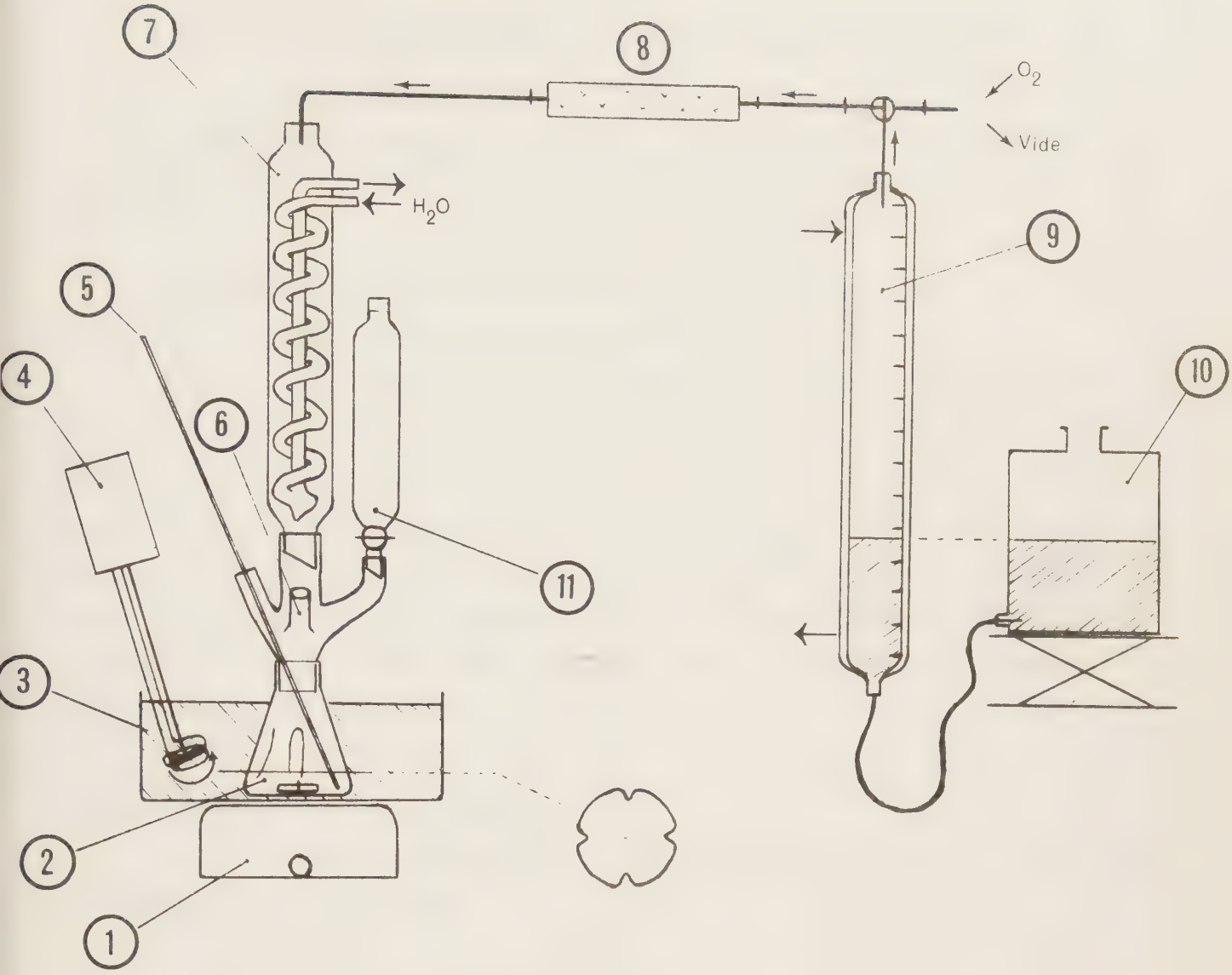


Figure 22 - Montage sans recyclage de gaz

1 Agitateur magnétique.

2 Réacteur : Erlen-Meyer de 100 ml avec enfoncement espacé des parois permettant un meilleur contact oxygène-solution sous forte agitation.

3 Bain de glycol.

4 Chauffe-bain.

5 Thermomètre.

6 Orifice muni d'un septum, pour prise d'échantillon.

7 Réfrigérant.

8 Piège à $Ca\,Cl_2$.

9 Vase gradué (500 ou 100 ml).

10 Vase de Mariotte.

11 Ampoule à brome.

5.7.2.2. - Décomposition de l'hydroperoxyde .(figure 22)

Pour cela le montage est mis sous azote. Le vase gradué sert à la mesure des volumes dégagés, son volume est alors adapté à la précision de la mesure (100 ml).

Mise en œuvre d'une manipulation :

(Volume réactionnel 50 cm^3).

Le catalyseur est placé dans le réacteur et l'appareil mis sous azote. On ajoute 45 cm^3 de benzène par l'ampoule à brome et on attend que la solution benzénique du catalyseur atteigne la température de réaction ; 5 cm^3 d'une solution benzénique de l'hydroperoxyde (avec d'autres produits, si l'étude le nécessite, par exemple avec un inhibiteur) sont alors injectés dans le réacteur. Le temps zéro est repéré. Des échantillons de 2 cm^3 sont prélevés rapidement et " trempés " dans de l'isopropanol refroidi par la carboglace, puis gardés dans la carboglace jusqu'aux différentes analyses.

5 - 8 CALCULS SUR ORDINATEUR.

Ces calculs ont été entrepris au Centre de Calcul de St. -Jérôme à Marseille sur I. B. M. 1130.

5. 8. 1. Etude du modèle cinétique.

Le modèle cinétique étudié (page 61) est représenté par le système des quatre équations différentielles (2. 29)

On a utilisé pour cette étude, une méthode itérative d'optimisation des paramètres k_1 , k_2 , k_3 , k_4 , suivant le critère des moindres carrés mis au point par Mr. ROMANETTI. Le système d'équation différentielle est préalablement intégré par la méthode de Reunge - Kutta (programme IBM RKGS).

Ce programme n'a pu être utilisé au mieux de ses performances à cause d'une mauvaise itération des calculs. Le programme avait, soit des durées d'itération trop longues (supérieure à 1 heure), soit convergeait rapidement vers une solution non satisfaisante. Il nous a donc fallu chaque fois initialiser les calculs avec des valeurs de constante de vitesse, supposées intuitivement meilleures, jusqu'au résultat final, décrit au chapitre 2. 2. 6. 2. 2. , qui nous a paru satisfaisant sur le plan de la représentation du phénomène expérimental.

Les causes principales de ces ennuis semblent provenir :

1) D'une grande différence entre les valeurs des k_i pouvant atteindre au cours des calculs la limite de précision de l'ordinateur.

2) D'une corrélation entre les différents k_i (ce qui se traduit dans la matrice de corrélation par des termes non diagonaux voisins de 1).

Il est également possible, qu'un manque de précision expérimentale, inhérante à nos moyens d'analyse, dans les premières minutes de décomposition rapide puisse être à l'origine du bon déroulement des calculs.

5. 8. 2. Méthode du " Cube ".

Les programmes de calcul utilisés que nous ne détaillerons pas ici, ont été élaborés par Mr. PHAN TAN LUU et coll. du Centre de Calcul de St.-Jérôme à Marseille.

6 BIBLIOGRAPHIE

BIBLIOGRAPHIE

1 - M. TSUTSUI, M. N. LEVY, M. ICHIKAWA, K. MORI
"Introduction to Metal π - Complex Chemistry" Plenun Press 1970.

2 - L. F. HATCH
Hydrocarbon Processing, 1970, 101.

3 - L. VASKA
Science, 1963, 140, 809.

4 - S. J. LAPLACA, J. A. IBERS
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 2581.

5 - P. B. CHOCK, J. HALPERN
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 3511.

6 - L. VASKA, D. L. CATONE
J. amer. chem. Soc., 1966, 88, 5324.

7 - J. A. Mc GINNETY, J. A. IBERS
Chem. comm., 1968, 235.

8 - L. VASKA, L. S. CHEN
Chem. comm., 1971, 1080.

9 - J. A. Mc. GINNETY, N. C. PAYNE, J. A. IBERS
J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 6301.

10 - S. OTSUKA, A. NAKAMURA, Y. TATSUMO
Chem. comm., 1967, 836.

11 - G. WILKE, H. SCHOTT, P. HEIMBACH
Angew. chem., 1967, 79, 62.

12 - S. TAKAHASHI, K. SONOGASHIRA, N. HAGIHARA
J. chem. Soc. Japan, 1966, 87, 610.

13 - S. OTSUKA, A. NAKAMURA, Y. TATSUMO
J. amer. chem. Soc., 1969, 91, 6994.

14 - R. UGO, F. CONTI, S. CENINI, R. MASSON, G. B. ROBERTSON
Chem. comm., 1968, 1498.

15 - P. J. HAYWARD, D. M. BLAKE, C. J. NYMAN
Chem. comm., 1969, 987.

16 - J. P. BIRCK, J. HALPERN, A. L. PICKARD
J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 4491.

17 - K. R. LAING, W. R. ROPER
Chem. comm., 1968, 1556.

18 - B. W. GRAHAM, K. R. LAING, C. J. O'CONNOR, W. R. ROPPER
Chem. comm., 1970, 1272.

19 - M. M. TAQUI KHAN, R. K. ANDAL, P. T. MANOHARAN
Chem. comm., 1971, 561.

20 - J. T. MAGUE, G. WILKINSON
J. chem. Soc., 1966, 1736.

21 - M. TAKESA, H. YAMAZAKI, N. HAGIHARA
Bull. chem. Soc. Japan, 1967, 41, 270.

22 - M. J. BENNETT, P. B. DONALDSON
J. amer. chem. Soc., 1971, 93, 3307.

23 - B. R. JAMES, F. T. T. NG
Chem. comm., 1970, 908.

24 - B. R. JAMES, F. T. T. NG
Canad. J. chem., 1972, 50, 590.

25 - T. E. NAPPIER, D. W. MECK
J. amer. chem. Soc., 1972, 94, 306.

26 - J. P. FRANCK, C. BOCARD, I. SEREE de ROCH, L. SAJUS
Rev. Inst. Fr. Pétrole, 1969, 24, 710.

27 - R. MASON
Nature, 1968, 217, 543.

28 - S. OTSUKA, A. NAKAMURA, Y. TATSUMO, M. MIKI
J. amer. chem. Soc., 1972, 94, 3761.

29 - J. P. COLLMAN
Accounts chem. res., 1968, 1, 136.

30 - K. TAKAO, Y. FUJIWARA, T. IMANAKA, S. TERANISHI
Bull. chem. Soc. Japan, 1970, 43, 1153.

31 - J. KIJI, J. FURUKAWA
Chem. comm., 1970, 977.

32 - J. P. COLLMAN, M. KUBOTA, J. W. HOSKING
J. amer. chem. Soc., 1967, 89, 4809.

33 - V. P. KURKOV, J. Z. PASKY, J. B. LAVIGNE
J. amer. chem. Soc., 1968, 90, 4743.

34 - J. A. OSBORN, G. WILKINSON
Inorganic synthese (E. L. Muetterties ; Mc Graw-Hill) 1967, 10, 67.

35 - J. A. OSBORN, F. H. JARDINE, J. F. YOUNG, G. WILKINSON
J. chem. Soc. (A), 1966, 1711.

36 - D. EVANS, J. A. OSBORN, G. WILKINSON
J. chem. Soc., (A), 1968, 3133.

37 - D. E. VAN SICKLE, F. R. MAYO, R. M. ARLUCK
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 4824.

38 - E. H. FARMER, A. SUNDRALINGAM
J. chem. Soc. 1942, 121.

39 - A. A. SYROV, V. K. TSYSKOVSKII
Russian. chem. rev., 1970, 39, 373.

40 - A. FUSI, R. UGO, F. FOX, A. PASINI, S. CENINI
J. organometal. chem., 1971, 26, 417.

41 - E. W. STERN
Chem. comm., 1970, 736.

42 - N. M. EMANUEL'
" The Oxidation of Hydrocarbons in the Liquid Phase ",
1ère Edition, Pergamon Press Ltd, N. Y., 1965, p. 45-53, 97, 136.

43 - J. BETTS
Quat. rev., 1971, 25, 265.

44 - E. S. HUYSER
" Free-Radical Chain Reactions ", Wiley-Interscience, 1970, p. 310.

45 - D. E. VAN SICKLE, F. R. MAYO, R. M. ARLUCK
J. amer. chem. Soc., 1965, 87, 4832.

46 - C. WALLING
" Free Radicals in Solution ",
J. Wiley & Sons, Inc. N. Y. , 1957, p. 467, 513, 564.

47 - J. C. JUNGERS
" Cinétique Chimique Appliquée "
Edit. Technip, Paris, 1958, p. 113.

48 - F. HABER, J. WEISS
Proc. Roy. Soc. (London), 1934, A 147, 332.

49 - J. L. STOVES
Transactions Faraday Soc., 1942, 38, 501.

50 - L. BATEMAN, H. HUGES
J. chem. Soc., 1952, 4591.

51 - L. BATEMAN, H. HUGES, L. MORRIS
Discussion Faraday Soc., 1953, 14, 190.

52 - J. R. THOMAS, O. L. HARLE
J. phys. chem., 1959, 63, 1027.

53 - E. T. DENISOV
Russian J. phys. chem., 1964, 38, 1131.

54 - E. T. DENISOV, A. L. ALEXANDROV, V. P. CHEREDIN
Izv. Akad. Nauk S. S. S. R., Ser. Khim., 1964, 1583.

55 - G. M. BULGAKOVA, I. P. SKIBIDA, Z. K. MAIZUS
Kinétika i Kataliz, 1971, 76.

56 - G. SCOTT
" Atmospheric oxidation and antioxydants "
Elsevier Publishing Cy., Amsterdam, 1965, p. 125.

57 - H.I. LEAVER, G.G. RAMSAY
Tetrahedron Letters, 1970, 29, 2507.

58 - M.J. PERKINS, P. WARD, A. HORSFIELD
J. chem. Soc., 1970, 395.

59 - E. FLESIA
These, Marseille, 1971.

60 - A. MACKOR, Th. A.J. W. WAJER, Th. J. de BŒR
Tetrahedron Letters, 1967, 5, 385.

61 - J. BETTS, J.C. ROBB
Transactions Farad. Soc., 1969, 65, 195.

62 - J. BLUM, H. ROSENMAN
Israel J. chem., 1967, 5, 69.

63 - J. BLUM, H. ROSENMAN, E.D. BERGMANN
Tetrahedron Letters, 1967, 38, 3665.

64 - A.J. BIRCH, G.S.R. SUBBA RAO
Tetrahedron Letters, 1968, 25, 2917.

65 - J.E. BALDWIN, J.C. SWALLOW
Angew. chem. Int. Edit., 1969, 8, 601.

66 - J. BLUM, J.Y. BECKER, H. ROSENMAN, E.D. BERGMANN
J. chem. Soc. (B); 1969, 1000.

67 - L. W. FINE, M. GRAYSON, V.H. SUGGS
J. organometal. chem., 1970, 22, 219.

68 - L.W. FINE, M. GRAYSON, V. SUGGS
Symposium on catalytic oxidation of hydrocarbons - Division of Petroleum Chemistry - American Chemical Society - New-York - City Meeting, September 7-12, 1969.

69 - K. TAKAO, M. WAYAKU, Y. FUMIWARA, T. IMANAKA, S. TERANISHI
Bull. chem. Soc. Japan, 1970, 43, 3898.

70 - R.A. SHELDON
Chem. comm., 1971, 788.

71 - R.L. AUGUSTINE, J.F. VAN PEPPEN
Chem. comm., 1970, 497.

72 - B.R. JAMES, F.T.T. NG, E. OCHIAI
Canad. J. chem., 1972, 50, 590.

73 - J.E. LYONS, J.O. TURNER
Tetrahedron Letters, 1972, 29, 2903.

74 - J.E. LYONS, J.O. TURNER
J. org. chem., 1972, 37, 2881.

75 - C. DUDLEY, G. READ
Tetrahedron Letters, 1972, 52, 5273.

76 - B.R. JAMES, E. OCHIAI
Canad. J. chem., 1971, 49, 975.

77 - E.S. HUYSER, A.A. KAHL
Chem. comm., 1969, 1238;

78 - J. FOSSEY, M. GRUSELLE, D. LEFORT
Bull. Soc. chim. Fr., 1971, 2635.

79 - A.L.J. BECKWITH
"Essays on Free - Radical Chemistry"
Special publication n° 24 - The Chemical Soc. 1970,
Burlington House - London. WIV OBN, chap. 9, p. 239.

80 - E.T. DENISOV, V.D. KOMISSAROV, D.I. METELITZA
Discussions Farad. Soc., 1968, 46, 127.

81 - W.A. WATERS
Discussions Farad. Soc., 1968, 46, 158.

82 - R. HIATT, K.C. IRWIN, C.W. GOULD
J. org. chem., 1968, 33, 1430.

83 - F.A. COTTON, G. WILKINSON
" Advanced Inorganic Chemistry ", Interscience Publischers, 1966,
2ème Edit., p. 1009.

84 - A.W. ADDISON, R.D. GILLARD
J. chem. Soc. (A), 1970, 2524.

85 - M.A. BENNETT, P.A. LONGSTAFF
J. amer. chem. Soc. , 1969, 91, 6266.

86 - C. BAUDELET
D.E.A. , Marseille, 1971.

87 - J. LIETO
D.E.A. , Marseille, 1972.

88 - H. ARAI, J. HALPERN
Chem. comm., 1971, 1571.

89 - H. VAN BEKKUM, F. VAN RANTWIJK, T. VAN DE PUTTE
Tetrahedron Letters, 1969, 1.

90 - F.R. MAYO
Accounts chem. Res., 1968, 1, 193.

91 - N. INDICTOR, W.F. BRILL
J. org. chem., 1965, 30, 2074.

92 - F. MASHIO, S. KATO
Memoirs of Faculty of indust. Arts, Kyoto Techn. University,
1967, 16, 79.

93 - H. MIMOUN, I. SERRE de ROCH, L. SAJUS
Bull. soc. chim. Fr., 1969, 5, 1481.

94 - H. MIMOUN, I. SERRE de ROCH, L. SAJUS
Tetrahedron , 1970, 26, 37.

95 - G. E. P. BOX, K. B. WILSON
J. Royal stat. Soc. (B), 1951, 13, 1.

96 - a) Halcon International Br., B., 627 838, 687 327, 690 428,
b) Atlantic Richfield Br., B., 674 076, 680 302, 688 397, 690 128.

97 - W. D. EMMONS
J. amer. chem. Soc., 1957, 79, 5739, 6522.

98 - J. KALOUSTIAN
Thèse, Marseille, 1970.

99 - P. ORFILA
D. E. A., Marseille, 1970.

100 - V. KARNOJITZKI
" Les Peroxydes Organiques ", Herman, Paris, 1958, p. 103.

" Vu et permis d'imprimer "

Marseille, le 13 Novembre 1973.

M. DUSSARDIER,
Vice-Président de l'Université de Droit, d'Economie
et des Sciences d'Aix-Marseille.